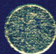
C. D. NENIȚESCU

CHIMIE ORGANICĂ

Vol. I



Ediție revăzută de: ECATERINA CIORĂNESCU
MIHAI ELIAN

COSTIN D. NENIȚESCU

CHIMIE ORGANICĂ

VOLUMUL I

EDIȚIA A VII-A

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Redactor: ANA GHEORGHIU
Tehnoredactor: TITEL BĂLĂIȚĂ
Grafician: OVIDIU MAGHERAN

PREFAȚĂ LA EDIȚIA VII

De peste 40 de ani, cartea de Chimie organică a Profesorului C. D. Nenițescu este „cartea" chimiștilor organicieni din țara noastră. Cele șase ediții, apărute în acest interval, au fost mereu schimbate, reorganizate și modernizate de către autorul lor, cu dragoste pentru adevărul științific și cu dorința de a oferi, elevilor săi și tuturor celor interesați, „o imagine cît mai veridică a chimiei organice a zilelor noastre".

Modificările care apar în ediția a VII-a au fost făcute, în cea mai mare parte, după adnotațiile lăsate de autor pe unul din volume. În cei cîțiva ani care au trecut de la ultima ediție, au apărut unele fapte noi sau au fost precizate unele concepții teoretice care au fost luate în considerație.

București, februarie 1973

Ecaterina Ciorănescu

PREFAȚĂ LA EDIȚIA VI

În cei cinci ani care despart această ediție de precedenta, chimia organică a continuat să se extindă dincolo de orice așteptare, descoperind în natură sau construind prin sinteză molecule cu structurile cele mai improbabile; totodată, această disciplină a întinerit schimbînd multe din metodele ei de lucru și aplicînd teoria electronică pînă la ultimele ei consecințe. De aceea autorul a încercat să împrospăteze întreaga carte, scriind din nou anumite capitole, revăzînd pe celelalte pagină cu pagină, eliminînd scoriile trecutului, acordînd stilul cu acela al literaturii originale moderne. Dacă el a reușit performanța, din ce în ce mai grea pentru un singur om, de a prezenta o imagine veridică a chimiei organice a zilelor noastre, rămîne la aprecierea cititorului.

București, ianuarie 1965

C. D. Nenițescu

PREFAȚĂ LA EDIȚIA V

Epuizarea ediției a IV-a a acestei cărți într-un interval de timp scurt de aproximativ un an dovedește interesul crescînd al unor cercuri din ce în ce mai largi ale poporului nostru, pentru știința chimică. Faptul acesta este consecința naturală a înfloririi fără precedent a industriei chimice în țara noastră, sub regimul de democrație populară. Bazată pe resurse naturale bogate, industria chimică este destinată să joace un rol dintre cele mai importante în economia țării. Paralel cu ea este necesar să crească în mod corespunzător nivelul științific general al țării. Cartea de față este destinată să contribuie la acest progres. De aceea, fără a-și nega caracterul specific de tratat al fundamentelor chimiei organice, cartea de față își trage esența din realitățile economice prezente ale țării noastre.

O dificultate întîmpinată la redactarea unui tratat de acest gen este alegerea materialului faptic din noianul mereu crescînd al literaturii originale. Autorul s-a străduit să discerne principalul de secundar, încercînd totodată să prevadă dezvoltarea viitoare. S-au făcut eforturi pentru eliminarea faptelor de importanță

minoră sau a celor depăşite de dezvoltarea recentă a ştiinţei şi care, de multe ori, se transmit fără critică, dintr-o ediţie în alta, dintr-un tratat în altul. Cum industria cea mai însemnată a ţării, în prezent şi în perspectivă, este industria petrolului, s-a acordat chimiei hidrocarburilor o atenţie deosebită.

Pînă nu de mult, chimia organică era considerată ca o ştiinţă de-sine-stătătoare, închisă în graniţele ei, fără contingenţe cu alte discipline. Unele tratate sau manuale de chimie organică, dintre cele mai răspîndite, se mulţumesc cu simple înşirări de formule şi descrieri de substanţe. Altele, realizînd importanţa colaborării cu celelalte ştiinţe ale naturii, se limitează totuşi la intercalarea de capitole separate, tratînd despre anumite probleme limitate de fizică sau biochimie sau chiar dezvoltînd, separat de restul lucrării, unele aspecte teoretice ale chimiei organice.

Pe zi ce trece devine însă mai clar că fizica oferă chimiei organice nesfîrşite posibilităţi de cunoaştere şi instrumente de lucru de o incomparabilă eficienţă, în timp ce biologia constituie pentru ea cel mai vast şi fascinant cîmp de aplicaţii. De asemenea pot fi obţinute rezultate valoroase în tehnologia chimică prin folosirea celor mai noi cuceriri teoretice şi practice ale fizicii. După o epocă de avansată specializare, ştiinţa zilelor noastre a înţeles ce imens progres poate fi realizat printr-o largă colaborare între diferitele domenii. Pentru rezolvarea problemelor ei chimia organică se sprijină pe cele mai avansate concepţii ale fizicii teoretice şi recurge la cele mai variate metode ale fizicii experimentale. Pentru a corespunde acestei tendinţe autorul a încercat, în lucrarea de faţă, tratarea integrantă a materialului chimiei organice, întreţesînd la tot pasul descrierea substanţelor cu rezultatele teoriei structurii şi a mecanismelor reacţiilor chimice. Progresele mari realizate în aceste domenii, cu ajutorul fizicii, în anii din urmă, au necesitat o revizie amănunţită a întregului material al acestei cărţi, mai mult de 40% fiind scris din nou.

Clasificarea imensului material de fapte al chimiei organice ridică probleme dificile. Încă de la prima ediţie (1928) autorul şi-a dat seama că tradiţionalele tipare împietrite nu mai reuşesc să îngrădească tînăra ştiinţă organică în creşterea ei torenţială. După cum se ştie, începînd cu Gerhardt („Traité de Chimie organique" în 4 volume, Paris, 1856—60) şi cu Kekulé („Lehrbuch der organischen Chemie", Erlangen, 1859—61), combinaţiile organice se divid în două clase sau serii: seria alifatică *sau grasă şi* seria aromatică. *Acestora li s-au alăturat mai tîrziu, cînd cadrul a devenit prea strîmt, alte două serii: cea* hidroaromatică *sau* aliciclică *şi cea* heterociclică. *Prin crearea acestor noi clase, imperfecţiile metodei de clasificare devin şi mai evidente. Această clasificare a devenit aproape universală, fiind adoptată de majoritatea tratatelor scrise mai tîrziu.*

Este surprinzător cît de puţine încercări au fost făcute pentru ieşirea din acest făgaş. Cea mai interesantă este clasificarea adoptată de M. Berthelot în al său „Traité de chimie fondé sur la synthèse" (Paris 1860) şi mai tîrziu în „Traité de chimie organique" de Berthelot şi Jungfleisch (Paris 1872; ediţia a 3-a, 1887), precum şi de M. Moureu, în micul său manual mult răspîndit (ed. a 8-a, 1925). În aceste lucrări materialul este orînduit în clase, după elementele componente: hidrocarburi, funcţiuni oxigenate (elementele C, H şi O), funcţiuni azotate (elementele C, H, N), compuşi organo-metalici şi compuşi heterociclici.

În U.R.S.S., tratatul lui A. E. Cicibabin „Bazele chimiei organice" (ed. a 4-a Moscova, 1932; ed. a 5-a, 1955) este redactat conform clasificării alifatice-aromatice, în timp ce J. S. Joffe folosește, în manualul său de „Chimie organică" (tradus în limba română, București, Ed. Tehnică, 1951), clasificarea unitară pe funcțiuni[1]. *Singura carte în limba germană cunoscută nouă, folosind o clasificare unitară, este manualul elementar „Lehrbuch der organischen Chemie", de Julius von Braun, Stuttgart 1925 (ed. a 2-a, 1954).*

În România, Profesorul Istrati, elev al lui Ch. Friedel, s-a folosit de o clasificare identică sau apropiată de a lui Berthelot. Întîlnim această clasificare în tratatul său elementar de Chimie, tipărit în 1891 (ed. a 2-a, 1893; ediția franceză 1895). Într-o notă din Revista Adamachi, 1928, Profesorul A. Ostrogovich arată că a utilizat o împărțire similară a materiei într-un curs despre compușii organici azotați, ținut la Universitatea din București, începînd din anul 1900, ca o completare a cursului lui Istrati. Aceeași clasificare a stat apoi la baza cursurilor de chimie generală și organică, ținute de A. Ostrogovich, D. Rădulescu și I. Tănăsescu la Universitatea din Cluj. La Universitatea din Iași, A. Obreja și C. V. Gheorghiu au folosit clasificarea pe serii aromatică-alifatică.

În cartea de față s-a adoptat, încă de la prima ediție (1928), o clasificare mai apropiată de aceea a școlii franceze prin faptul că evită scindarea artificială în seriile aromatică și alifatică, neconfirmată de dezvoltarea ulterioară a chimiei. Clasificarea materialului în prezenta carte se deosebește însă de clasificarea școlii franceze, prin evitarea împărțirii compușilor organici în grupe mari, după numărul și natura elementelor componente. Pe de altă parte, în cartea de față se face, spre deosebire de clasificarea școlii franceze, o distincție netă între funcțiunile organice propriu-zise și derivații funcționali (în clasificarea franceză, unele clase de compuși, cum sînt eterii, esterii, oximele, amidele și nitrilii, sînt tratați ca funcțiuni independente). Împărțirea materiei în prezenta carte permite, mai mult decît oricare alta, gruparea faptelor înrudite sau asemănătoare într-un număr restrîns de capitole unitare, evitîndu-se astfel repetițiile și diluările inerente metodei clasificării pe serii alifatice, aliciclice și aromatice. O experiență de 30 de ani a arătat că această metodă prezintă mari avantaje didactice, permițînd o gradare continuă a materiei, de la simplu la compus.

În forma ei actuală, cartea cuprinde un material mai amplu decît cel predat, în mod obișnuit, într-un „curs" universitar pentru începători. (De aceea s-a considerat necesară schimbarea titlului, față de edițiile precedente.) Autorul s-a străduit să folosească un limbaj simplu, pentru a face accesibile și începătorilor problemele mai complicate ale chimiei organice. Informația oferită de diferitele capitole este considerată suficientă pentru a permite abordarea literaturii originale. Pentru a ușura aceasta au fost introduse, în număr mărit față de edițiile precedente, nume de autori însoțite de ani care indică începutul unei perioade de publicații într-o anumită problemă. Cu ajutorul acestor date, cititorul va putea consulta mai ușor revistele de referate.

Autorul dorește să exprime și pe această cale adînca sa recunoștință celor ce l-au ajutat în mod extrem de eficient la revizia manuscrisului și la facerea corecturilor.

București, decembrie 1959 **C. D. Nenițescu**

[1] În prefața acestei cărți sînt expuse, în mod judicios, avantajele acestei clasificări.

CUPRINSUL

PARTE INTRODUCTIVĂ

STRUCTURA ŞI REACŢIILE COMPUŞILOR ORGANICI

PARTEA I

HIDROCARBURI

PARTEA II

COMBINAŢII CU FUNCŢIUNI MONOVALENTE

PARTEA III

COMBINAŢII CU FUNCŢIUNI BI-, TRI- ŞI TETRAVALENTE

CONTENTS

INTRODUCTION

STRUCTURE AND REACTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

PART I

HYDROCARBONS

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЧАСТЬ I
УГЛЕВОДОРОДЫ

ЧАСТЬ II
СОЕДИНЕНИЯ С ОДНОВАЛЕНТНЫМИ ФУНКЦИЯМИ

ЧАСТЬ III

СОЕДИНЕНИЯ С ДВУХ-, ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХ ВАЛЕНТНЫМИ ФУНКЦИЯМИ

PARTE INTRODUCTIVĂ

STRUCTURA ŞI REACŢIILE COMPUŞILOR ORGANICI

OBIECTUL CHIMIEI ORGANICE

Despărţirea chimiei în două mari ramuri, chimia anorganică şi chimia organică, datează abia de la începutul secolului al XIX-lea. Epoca aceasta coincide cu o dezvoltare a metodelor analitice, suficientă pentru a permite deosebirea substanţelor anorganice de cele organice.

Se obişnuia, încă din vechime, să se clasifice obiectele din natură, după provenienţa lor, în unul din cele trei „regnuri“: mineral, vegetal sau animal. Clasificarea aceasta se depărta uneori mult de cea uzuală astăzi. Astfel, carbonatul de potasiu era considerat ca o substanţă vegetală, fiindcă se obţinea din cenuşa plantelor, iar amoniacul şi fosfatul de calciu, dintr-un motiv similar, ca substanţe animale. În schimb, chihlimbarul şi acidul succinic izolat din el erau considerate ca substanţe minerale.

Către sfîrşitul secolului al XVIII-lea începe să-şi facă loc o clasificare a substanţelor pe baza compoziţiei lor. În special se recunoaşte asemănarea dintre substanţele de provenienţă animală şi vegetală, în opoziţie cu substanţele minerale. Primele se cuprind într-o categorie unică, sub numele de *substanţe organice*; prin contrast, substanţele regnului mineral se numesc *substanţe anorganice*. La acea epocă, noţiunea de element devenise de folosinţă comună. Lavoisier atribuia deosebirea dintre substanţele anorganice şi cele organice faptului că cele dintîi sînt compuse din *radicali simpli*, iar cele din urmă din *radicali compuşi*. După Lavoisier, radicalii substanţelor organice sînt compuşi din elementele carbon, hidrogen şi oxigen, la care, în cazul substanţelor animale, se mai adaugă azotul şi fosforul. Prin „radicali“ se înţelegeau acele părţi componente simple ale substanţelor care se unesc cu oxigenul (considerat ca elementul central al combinaţiilor chimice) spre a forma oxizi şi acizi. Noţiunea de radical întrunea, deci, pe aceea de element şi de atom, într-un mod nu tocmai bine precizat încă.

Termenul *chimie organică* a fost utilizat prima oară de Berzelius, în tratatul său de chimie (1808). Berzelius menţine radicalii organici şi accentuează caracterul lor complex. Deosebirea esenţială între substanţele anor-

ganice şi cele organice el o vede însă în faptul că cele dintîi se pot obţine în laborator, prin metode fizico-chimice simple, în timp ce ultimele sînt produse numai de fiinţele vii. De aici, Berzelius trage concluzia că formarea substanţelor organice, în organismele vii, se datoreşte unei forţe misterioase pe care o numeşte „forţă vitală".

Teoria forţei vitale este un exemplu tipic al unei teorii neştiinţifice. Metoda ştiinţifică se bazează pe stabilirea de raporturi exacte dintre cauze şi efecte. Generalizările ştiinţifice, numite legi, principii, teorii etc. nu au o valoare ştiinţifică decît în măsura în care ele nu sînt contrazise de faptele experimentale, de observarea naturii şi de alte legi sau teorii ştiinţifice, bazate pe fapte experimentale sau pe observaţii. Teoria forţei vitale încearcă să introducă în ştiinţă, pe cale dogmatică, elemente străine de metoda ştiinţifică, împrumutate altor domenii ale gîndirii omeneşti. Ea constituie un exemplu de eroare fundamentală de metodă, comisă sub influenţe mistico-religioase. O asemenea „teorie" nici nu ar merita să fie menţionată, într-o lucrare care nu se ocupă în mod special cu istoria chimiei, dacă ea nu ar fi avut un rol determinant în despărţirea istorică a chimiei organice de cea anorganică.

După cum era şi natural, teoria forţei vitale a fost repede dezminţită prin *descoperirea sintezei organice*. Prima sinteză a unei substanţe organice, recunoscută unanim ca atare (altele mai vechi trecuseră neobservate), a fost obţinerea ureei, prin încălzirea cianatului de amoniu, de către F. Wöhler (1828). Numeroase alte sinteze de substanţe organice, realizate în deceniile următoare, au întărit definitiv convingerea că substanţele organice se află sub imperiul aceloraşi legi naturale fizico-chimice ca substanţele anorganice. Scindarea chimiei în două discipline distincte a rămas însă definitivă.

Singurul criteriu pentru trasarea limitelor domeniului organic faţă de cel anorganic era, pe la mijlocul secolului trecut, acela al compoziţiei substanţelor. De la acea epocă datează o definiţie a chimiei organice, mult răspîndită încă în timpul nostru, potrivit căreia chimia organică este *chimia compuşilor carbonului*, în timp ce chimia anorganică are drept obiect studiul compuşilor tuturor celorlalte elemente (L. Gmelin, 1848; A. Kekulé, 1851). Această definiţie recunoaşte implicit unitatea ştiinţei chimice. Ea nu conţine o justificare logică a faptului că se atribuie unui capitol al chimiei, acela ce tratează despre compuşii unui singur element, importanţa excepţională a unei ramuri independente a ştiinţei. Menţinerea diviziunii tradiţionale a chimiei se explică, de obicei, prin imensitatea materialului de fapte şi observaţii sau se susţine prin argumente de ordin didactic sau practic metodologic.

Aceste argumente au într-adevăr oarecare greutate. Compuşii carbonului sînt mult mai numeroşi decît compuşii celorlalte elemente. În anul 1960, numărul compuşilor organici era evaluat la 1 750 000, estimîndu-se o creştere anuală cu 90 000, în timp ce compuşii anorganici nu treceau de 500 000. Dealtfel, numărul compuşilor organici nu este limitat, ci se măreşte necontenit prin sinteze noi sau prin descoperirea de noi compuşi naturali, în timp ce creşterea corespunzătoare a numărului compuşilor anorganici este mult mai lentă. Încadrarea compuşilor carbonului printre combinaţiile celor-

lalte elemente, în cursuri şi tratate, ar tulbura unitatea schemei de clasificare a acestora din urmă şi ar îngreuia expunerea simplă şi clară a ambelor clase de compuşi.

Dar această clasificare utilitară, fără bază logică, fireşte nu este satisfăcătoare şi, dealtfel, ea nici nu este aplicată consecvent. După cum se ştie, se obişnuieşte ca mulţi compuşi ai carbonului, cum sînt oxizii carbonului, acidul carbonic, carbonaţii neutri şi acizi ai metalelor, sulfura de carbon, carburile metalelor şi însuşi elementul carbon, în diferitele sale forme alotropice, să fie trataţi în cadrul chimiei anorganice. Prin aceasta, proprietăţile elementului carbon şi ale compuşilor săi pot fi mult mai bine scoase în relief şi comparate cu proprietăţile elementelor vecine din sistemul periodic.

S-a remarcat mai de mult că definirea chimiei organice, drept chimia elementului carbon, este imperfectă şi prin faptul că ea nu ţine seamă suficient de celelalte elemente care intră în compoziţia compuşilor organici. În majoritatea compuşilor organici, carbonul este combinat numai cu puţine elemente, în primul rînd cu hidrogenul, apoi cu oxigenul şi azotul şi, într-un număr mai mic de compuşi, cu halogenii şi cu sulful. De aceea, aceste cîteva elemente au fost numite *elemente organogene*, accentuîndu-se astfel rolul lor important în compoziţia compuşilor organici. Dar prin aceasta se introduce o limitare nejustificată de realitate. Chimia organică nu se mărgineşte la compuşii acestor elemente şi au fost obţinuţi astăzi, prin sinteză, compuşi ai carbonului cu aproape toate elementele sistemului periodic. O definiţie care s-ar baza pe apariţia mai frecventă a cîtorva elemente printre compuşii organici nu ar întruni deci condiţiile unei definiţii logice.

Printre elementele care intră curent, alături de carbon, în compoziţia compuşilor organici, unul singur joacă însă un rol într-adevăr excepţional, unic. Acesta este *hidrogenul*. În primul rînd este izbitor numărul mare de compuşi organici care conţin hidrogen. Acesta este aproximativ egal cu numărul total de compuşi organici, căci nu se cunosc decît cca. 500—600 compuşi ai carbonului, printre cei numiţi curent organici, fără hidrogen. Dacă se mai ţine seamă de faptul că hidrogenul intră şi în compoziţia unui număr mare de compuşi anorganici, se ajunge la concluzia că dintre toate elementele hidrogenul este acela care formează compuşii cei mai numeroşi şi nu carbonul, cum se afirmă de obicei. Se pune deci întrebarea: care este elementul cu proprietăţi unice manifestîndu-se prin formarea unui număr foarte mare de combinaţii, carbonul sau hidrogenul? Este oare corect să se atribuie acest caracter unic exclusiv carbonului, atunci cînd numărul combinaţiilor carbonului, la care nu ia parte hidrogenul, este atît de mic?

Este evident că proprietăţile excepţionale, care determină caracterul unic al compuşilor organici, nu aparţin exclusiv nici carbonului, nici hidrogenului, ci combinaţiilor dintre aceste două elemente, hidrurilor carbonului sau *hidrocarburilor*. Din hidrocarburi se pot deriva teoretic, şi în mare măsură şi practic, toţi compuşii organici, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomii altor elemente. Hidrocarburile formează baza naturală de clasificare a tuturor compuşilor organici. De aici decurge o definiţie clară, oglindind cel mai bine realitatea: *chimia organică este chimia hidrocarburilor*

şi a derivaţilor lor (K. Schorlemmer, 1889). Toate combinaţiile organice pot fi derivate formal de la hidrocarburi prin reacţii (reale sau imaginare) de înlocuire a unuia sau mai multor atomi de hidrogen cu alţi atomi sau grupe de atomi.

Este adevărat că nici această definiţie nu trasează o frontieră riguroasă între chimia anorganică şi chimia organică. Astfel, oxidul şi bioxidul de carbon, care sînt trataţi de obicei în chimia anorganică, pot fi consideraţi ca derivaţi ai metanului în aceeaşi măsură în care derivă de la această hidrocarbură metanolul sau acidul formic. Acest neajuns este însă de mică însemnătate. Nici natura nu cunoaşte asemenea limite nete între fenomene. Mai important este însă faptul că definiţia aceasta evidenţiază caracterul fundamental deosebit al hidrocarburilor, faţă de hidrurile tuturor celorlalte elemente.

Aşezarea hidrocarburilor la baza definirii compuşilor organici mai scoate în relief şi un alt aspect fundamental al problemei, semnalat şi în definiţiile vechi, acela al complexităţii radicalilor organici sau, altfel spus, rolul esenţial pe care îl joacă *structura* în determinarea caracterului distinctiv al compuşilor organici. Cu toate că şi în chimia anorganică (de ex. în chimia silicaţilor) structura moleculelor şi a fazelor solide s-a dovedit, în timpul din urmă, de mare însemnătate pentru caracterizarea substanţelor şi corecta interpretare a proprietăţilor lor, ea nu atinge nici pe departe importanţa fundamentală pe care o posedă în chimia organică. Caracterul distinctiv esenţial al compuşilor organici rezidă tocmai în relaţiile reciproce dintre diferiţii atomi care constituie moleculele organice şi care sînt cuprinse în ceea ce se numeşte structură.

După cum se vede, deşi criteriile pe care se bazează despărţirea chimiei în două mari ramuri au variat în cursul dezvoltării acestei ştiinţe, observaţiile chimiştilor vechi, în această privinţă, sînt şi astăzi perfect valabile. „Chimia organică este o ştiinţă aşa de particulară, încît atunci cînd un chimist trece de la studiul substanţelor anorganice la acela al substanţelor organice, el păşeşte pe un teren cu totul nou" (Berzelius, 1808). Chimia organică are liniile ei de gîndire şi metodele ei de lucru specifice, diferite de acelea ale chimiei anorganice.

I. STRUCTURA COMPUŞILOR ORGANICI

1. FORMULE BRUTE ŞI MOLECULARE. IZOMERIE

Izolarea şi caracterizarea substanţei. S-a spus mai sus că majoritatea combinaţiilor organice sînt compuse din puţine elemente: în afară de carbon, din hidrogen, oxigen şi azot şi, mai rar, din halogeni şi sulf. De aceea, analiza calitativă serveşte, în chimia organică, într-o mult mai mică măsură

decît în chimia anorganică, pentru caracterizarea și identificarea unei substanțe. Cele mai multe substanțe organice nu au reacții caracteristice de culoare sau de precipitare, cum au ionii substanțelor anorganice.

O substanță organică nu este caracterizată decît dacă i se stabilește compoziția, adică dacă se determină, prin analiza elementară cantitativă, procentul fiecărui element care o compune.

Analiza elementară se poate efectua numai cu o *substanță pură*, adică un preparat care conține o singură specie de molecule. Una din primele operații, și din cele mai importante, este deci izolarea substanței pure și stabilirea purității. În natură nu se întîlnesc substanțe pure, corespunzînd definiției de mai sus, decît în mod excepțional, iar prin sinteză se obțin, de cele mai multe ori, amestecuri mai mult sau mai puțin complicate. Metodele care servesc curent pentru izolarea substanței pure din amestecuri sînt distilarea, pentru substanțele volatile, și cristalizarea pentru cele solide. O mare importanță au dobîndit în timpul din urmă metodele cromatografice. Se mai întrebuințează extragerea cu dizolvanți, dializa, transformarea substanței în compuși chimici ușor de descompus și alte metode cu aplicații mai puțin generale. Adesea se aplică succesiv mai multe din aceste metode.

Caracterizarea substanței pure și stabilirea gradului ei de puritate se face prin măsurarea proprietăților ei fizice, iar rezultatul acestor măsurători se exprimă prin valori numerice *(constante fizice)*. Constantele fizice ale unei substanțe pure sînt valori neschimbătoare care, împreună cu compoziția elementară, individualizează substanța față de oricare alta. O substanță pură fierbe (cînd presiunea nu variază) la o anumită temperatură fixă (punct de fierbere la acea presiune), are o anumită tensiune de vapori, are un anumit punct de topire, o anumită densitate etc. Amestecurile nu fierb și nu se topesc la temperaturi fixe, ci pe intervale mai largi de temperatură. Prin repetarea operațiilor de purificare și prin determinarea constantelor fizice se verifică gradul de puritate a substanței.

Principalele constante fizice care se măsoară la substanțele organice sînt: punctul de fierbere (p.f.), punctul de topire (p.t.), indicele de refracție (n) pentru lumină monocromatică de o anumită lungime de undă, densitatea (d), solubilitatea în diverși dizolvanți, căldura de ardere. În cazuri speciale se determină rotația planului de polarizare a luminii polarizate (la substanțe optic-active), absorbția luminii, constanta dielectrică, tensiunea superficială, viscozitatea, conductibilitatea electrică etc. Se înțelege că aceste proprietăți pot prezenta, în afară de utilitatea lor pentru caracterizarea substanței, și un interes în sine teoretic sau practic (v. cap. „Proprietăți fizice ale compușilor organici“, p. 80).

Analiza elementară cantitativă (Justus Liebig, 1830) se realizează prin arderea substanței într-un tub prin care trece un curent de oxigen și în care se află un agent oxidant (oxid de cupru sau cromat de plumb). Produșii arderii sînt întotdeauna aceiași, și anume gaze: carbonul se transformă în bioxid de carbon, hidrogenul în apă, iar azotul se degajă în stare liberă. Primii doi se determină gravimetric, cel din urmă, volumetric. Halogenii și sulful, în substanțele care conțin aceste elemente, se determină distrugînd sub-

stanța organică prin oxidare sau hidrogenare și dozînd ionii care rezultă. Oxigenul se poate doza și direct, prin hidrogenarea distructivă a substanței, dar de cele mai multe ori el se determină prin diferență.

Formulă empirică sau brută. Din rezultatul analizei elementare, care exprimă compoziția substanței în procente de greutate, se poate afla prin calcul *formula empirică* sau *brută*. Pentru aceasta se împart numerele, reprezentînd compoziția procentuală, la greutățile atomice ale elementelor respective; cîturile obținute arată raportul atomilor, unul față de altul, în combinație; pentru a obține numere întregi, ele se împart la cel mai mic dintre ele. Astfel, metanul are compoziția 75% carbon și 25% hidrogen, în greutate:

$$\text{C} \quad 75 : 12 = 6{,}25 \qquad\qquad \text{H} \quad 25 : 1 = 25$$

$$6{,}25 : 6{,}25 = 1 \qquad\qquad 25 : 6{,}25 = 4$$

Formula brută a metanului este deci C_1H_4. Analiza elementară a etanului arată compoziția: C 80%; H 20%. Un calcul analog celui de mai sus duce la formula brută C_1H_3.

Formulă moleculară. Formula brută nu indică altceva decît raportul numeric al atomilor în toată masa substanței.

Proprietățile combinațiilor organice ne obligă însă, într-o măsură mult mai mare decît în chimia anorganică, să ținem seamă de faptul că ele sînt compuse din molecule, adică din construcții individuale alcătuite dintr-un număr relativ mic de atomi, uniți strîns și rigid între ei.

A cunoaște proprietățile unei substanțe echivalează deci cu a cunoaște proprietățile moleculelor ei. Primul pas de făcut în această direcție este stabilirea *formulei moleculare*, adică a unei formule care indică felul și numărul de atomi conținuți în molecula substanței. Formula moleculară poate fi egală cu formula brută sau poate fi un multiplu întreg al acesteia. Pentru a hotărî între diversele posibilități este necesar să se cunoască *greutatea moleculară* a substanței.

Metodele întrebuințate pentru măsurarea acesteia sînt cele cunoscute din chimia fizică. La gaze se măsoară densitatea și se aplică legea lui Avogadro. La substanțele ce se pot transforma în vapori, metoda cea mai indicată este a deslocuirii aerului (Victor Meyer). Pentru celelalte substanțe se aplică metodele ebulioscopice și crioscopice în diversele lor variante.

Metanul are greutatea moleculară 16; formula sa moleculară coincide deci cu formula sa brută, CH_4. Etanul are însă greutatea moleculară 30; formula sa moleculară este deci dublul formulei brute, C_2H_6.

Ne vom opri asupra metodei chimice care este folosită adesea, deși nu conduce, ca metodele fizice, la valori absolute, ci numai la valori minimale pentru formula moleculară. Această metodă constă în transformarea substanței într-un derivat al ei și în stabilirea formulei brute a acestuia. Astfel, formula brută a acidului acetic este CH_2O. Acest acid formează o sare de argint a cărei formulă brută este $C_2H_3O_2Ag$. Cum în această sare atomul de argint înlocuiește un atom de hidrogen, formula acidului acetic nu poate fi mai mică, decît $C_2H_4O_2$. La fel benzenul, a cărui formulă brută este CH, formează prin tratare cu brom, brombenzenul, cu formula brută C_6H_5Br. Deci, formula cea mai mică posibilă a benzenului este C_6H_6, dar ea ar

putea fi și $(C_6H_6)_n$. Hotărîrea nu este posibilă în aceste cazuri decît prin determinarea greutății moleculare pe cale fizică. În cazul benzenului se găsește greutatea moleculară 78, care corespunde formulei moleculare C_6H_6.

Izomerie. Cunoașterea formulei moleculare este suficientă pentru caracterizarea unor substanțe simple, cum sînt CH_4, H_2S, H_2O etc.; ea nu mai corespunde însă necesității de individualizare la substanțe mai complicate. În timp ce se cunoaște o singură substanță cu formula CH_4, sau CH_4O, se cunosc șapte substanțe care au formula moleculară C_3H_6O și nu mai puțin de 104 cu formula $C_9H_{10}O_3$. Toate aceste substanțe se deosebesc prin proprietățile lor fizice și chimice.

Substanțele care au aceleași formule moleculare, dar proprietăți deosebite, se numesc *izomeri* (*iso* = aceleași, *meros* = părți) (Faraday 1825, Wöhler 1828, Berzelius 1831).

Izomeria nu se poate explica decît admițînd că atomii ocupă în moleculele substanțelor izomere poziții diferite unii față de alții. Asemenea așezări diferite nu sînt însă posibile decît făcînd ipoteza că legăturile dintre atomii care alcătuiesc o moleculă sînt rigide și că atomii ocupă în moleculă poziții neschimbătoare. O formulă completă a moleculei unei substanțe trebuie să exprime deci pozițiile relative ale atomilor și natura legăturilor care îi unesc. O asemenea formulă se numește *formulă de structură.*

2. TEORIA STRUCTURII COMPUȘILOR ORGANICI

Scurt istoric al teoriilor chimice în secolul al XIX-lea. Concepția lui Lavoisier, după care radicalii organici sînt compuși din două sau mai multe elemente (v. p. 1), a fost confirmată, în jurul anului 1830, de numeroase observații experimentale. Prin radicali se înțelegeau acele părți componente ale substanțelor care rămîn neschimbate în cursul transformărilor chimice ale substanțelor. Cu același înțeles se întrebuințează cuvîntul *radical* și astăzi. Radicalii joacă deci, în substanțele organice, același rol ca atomii sau elementele în compușii anorganici. Astfel, Liebig și Wöhler (1832) au arătat că prin acțiunea clorului sau bromului asupra uleiului de migdale amare (benzaldehida, în formulare modernă C_6H_5CHO) se formează clorura și bromura de benzoil (C_6H_5COCl, C_6H_5COBr), care tratate cu apă dau acidul benzoic (C_6H_5COOH), cu alcool, benzoatul de etil ($C_6H_5COOC_2H_5$), cu amoniac, benzamida ($C_6H_5CONH_2$) etc. Toate aceste substanțe conțin *radicalul benzoil*, C_6H_5CO. Benzaldehida nu este altceva decît hidrura de benzoil. La aceeași epocă s-a recunoscut că substanțele numite astăzi alcool etilic, eter etilic, clorură de etil și nitrit de etil conțin toate *radicalul etil*, C_2H_5. În mod similar au fost identificați și alți radicali, adică grupe de atomi ce rămîn neschimbați în transformările chimice. (Radicalul benzoil se formula $C_{14}H_{10}O_2$, iar radicalul etil, C_4H_{10} sau uneori C_4H_5, deoarece se atribuia carbonului greutatea atomică 6 și oxigenului greutatea atomică 8.)

Cea mai veche teorie despre natura legăturilor dintre atomi în combinațiile chimice este *teoria electrochimică* a lui Berzelius (1819). Sub influența

marilor descoperiri din domeniul electrochimiei, de la începutul secolului al XIX-lea, anume a fenomenelor galvanice și a obținerii metalelor alcaline prin electroliză (Davy, 1807), teoria aceasta distinge între atomi sau radicali pozitivi și negativi, după cum aceștia se deplasează în timpul electrolizei spre catod sau spre anod. Combinațiile chimice erau explicate prin atracții electrostatice între atomi sau radicali de semn contrar. Deși contrazisă de numeroase observații experimentale, cum este de ex. faptul că oxigenul se combină energic cu sulful, electronegativ ca și el, dar reacționează mult mai greu cu plumbul, electropozitiv, teoria s-a bucurat totuși de o largă răspîndire pînă pe la 1840.

Curînd au fost descoperite numeroase reacții ce nu se puteau explica prin teoria electrochimică. Astfel s-a observat că atunci cînd se tratează cu clor unele substanțe organice, cum sînt ceara, seul etc., ele elimină hidrogen sub formă de acid clorhidric și înglobează clor, fără a-și schimba aspectul și proprietățile fizice. Alcoolul, tratat cu clor, dă naștere unui compus clorurat numit cloral, iar acidul acetic, tratat la fel, dă acidul cloracetic (Dumas, 1834), o reacție care se formulează modern astfel:

$$CH_3COOH + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2COOH + HCl$$

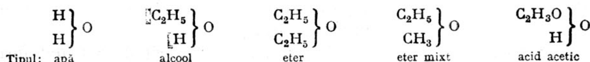
Interpretarea corectă a fenomenului este că, în aceste reacții, un atom de clor ia locul, *se substituie*, unui atom de hidrogen, care se elimină combinîndu-se cu un al doilea atom de clor. Acidul cloracetic obținut are proprietăți cu totul asemănătoare cu ale acidului acetic, formînd ca și acesta săruri și alți derivați. Prin urmare, un element negativ cum este clorul (sau oxigenul, în alte cazuri) poate înlocui un element pozitiv, cum era considerat hidrogenul, și poate să îndeplinească aceeași funcțiune ca și acesta în compusul rezultat. Concluzia aceasta era în completă contrazicere cu teoria electrochimică.

Descoperirea fenomenului substituției a condus la o teorie nouă a combinațiilor chimice, numită *teoria unitară* (Gerhardt, Laurent, 1848), contrastînd cu teoria electrochimică, numită și *dualistă*. După noua teorie, substanțele ar fi compuse din molecule unitare, în care atomii sînt aranjați într-o ordine determinată, dar necunoscută încă, spre deosebire de teoria dualistă care consideră toate substanțele chimice ca sisteme binare, asemănătoare oxizilor și sărurilor. Astfel, în teoria unitară, un alcool este reprezentat ca un compus al elementelor carbon, hidrogen și oxigen, în timp ce, în teoria dualistă, el este considerat ca o combinație între un radical compus din carbon și hidrogen, unit, la rîndul lui, cu elementele apei. În teoria dualistă se admitea că, în radicali, atomii sînt legați între ei mult mai strîns decît sînt uniți la rîndul lor, între ei, radicalii. Astfel se explică numeroasele încercări, făcute sub influența teoriei dualiste, de a se obține radicalii în stare liberă, așa cum se obțin elementele din combinațiile lor (v. cap. „Radicali liberi").

După cum se vede, teoria dualistă dădea socoteală mai ales de fenomenele chimiei anorganice, în special din domeniul acizilor, bazelor, sărurilor, oxizilor etc., în timp ce teoria unitară s-a născut din necesitatea de a lămuri comportarea combinațiilor organice. Teoria electrochimică încerca să explice formarea compușilor chimici cu ajutorul unui fenomen fizic bine cu-

noscut, atracţia electrostatică; dimpotrivă, teoria unitară în general se abţine de la orice consideraţie cu privire la natura forţelor chimice ce unesc atomii în molecule, considerînd tacit aceste forţe identice prin natura lor în toţi compuşii, indiferent de felul atomilor pe care îi leagă. Ambele teorii au comis eroarea de a încerca să cuprindă toate combinaţiile chimice într-o interpretare unică, în timp ce în realitate fiecare dintre ele este valabilă într-o anumită clasă de combinaţii. Incapacitatea teoriilor chimice de a explica natura fizică a forţelor ce unesc atomii în molecule a persistat pînă în epoca noastră, cînd aceste fenomene încep să fie înţelese pe baza rezultatelor fizicii.

Teoria unitară, bazată pe fenomenul substituţiei, a constituit prilejul unor noi cercetări experimentale, care au condus la descoperirea, în cea mai mare parte prin sinteză, a unui mare număr de compuşi noi. O deosebită însemnătate pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei a avut-o cercetarea eterilor (Williamson, 1850). Dizolvînd potasiu metalic în alcool şi tratînd această soluţie cu iodură de etil s-a obţinut eterul (etilic) obişnuit; înlocuind apoi alcoolul etilic cu alcool metilic, s-a obţinut eterul mixt, metil-etilic (v. cap. „Eteri“). Cercetătorul a interpretat corect aceste rezultate, considerînd alcoolii şi eterii ca derivaţi ai apei (pentru care admite formula H_2O, în locul formulei „echivalente“, HO, folosită în teoria dualistă):



Prin încercări făcute cîţiva ani înainte (Hofmann, Wurtz) se stabilise o înrudire similară a aminelor primare, secundare şi terţiare cu amoniacul, iar Gerhardt (1852) descoperise anhidridele acizilor.

Generalizarea logică a acestor fapte, bazată pe teoria substituţiei, a fost numită *teoria tipurilor* (Gerhardt, 1852). Potrivit acestei teorii, compuşii organici derivă de la trei (sau patru) tipare sau *tipuri*, anume: H_2, H_2O, NH_3 (şi HCl). Compuşii organici iau naştere prin înlocuirea atomilor de hidrogen din aceste tipuri, cu grupe de atomi (resturi sau radicali). Teoriei tipurilor i se datorește precizarea unor noţiuni ca acelea de *serie omoloagă* şi *funcţiune chimică* (v. mai departe), încetăţenite definitiv în chimia organică.

Teoria tipurilor avea, între altele, inconvenientul de a încadra compuşii organici în scheme sau „şabloane“ mai mult sau mai puţin formale. Rolul ei în dezvoltarea chimiei rezidă însă în aceea că ea a condus la noţiunea de valenţă şi că a netezit drumul pentru teoria structurii.

Din formulele tipice de felul celor de mai sus reieşea că oxigenul are o *capacitate de saturaţie* de două ori mai mare decît hidrogenul, iar azotul, fosforul şi arsenul, de trei ori mai mare. S-a recunoscut curînd că această capacitate de saturaţie, numită „atomicitate“, „bazicitate“ şi, în sfîrşit, *valenţă*, este o *proprietate fundamentală a atomilor* elementelor respective, independentă de formularea „tipică“ a combinaţiilor la care iau parte aceşti atomi (Frankland, 1853).

Atingerea acestui rezultat, de importanţă incalculabilă pentru dezvoltarea ulterioară a chimiei, a fost mult îngreuiată de folosirea formulelor

chimice pe bază de echivalenţi în loc de mase atomice (v. mai sus formulele radicalilor benzoil şi etil). Datorită acestor formulări noţiunea de moleculă, aşa cum ea decurge din legea lui Avogadro, era adesea neglijată, folosindu-se simple formule brute în locul formulelor moleculare. Lui Cannizzaro (1858) i se datoreşte stabilirea definitivă a maselor atomice ale carbonului şi oxigenului la valorile 12 şi 16 (în loc de 6 şi 8).

Următorul pas înainte l-a constituit stabilirea *tetravalenţei carbonului* (Kekulé, 1858). Astfel, celor trei „tipuri" principale: H_2, H_2O, NH_3, li se alătură un al patrulea, metanul, CH_4. Prin aceasta devine posibilă, cel puţin în principiu, o formulare raţională a radicalilor şi se statuează clar că nu radicalii, ci atomii sînt cele mai simple componente ale moleculelor. Totuşi, teoria tipurilor nu a fost abandonată imediat şi Kekulé, inconsecvent faţă de marea sa descoperire, a continuat, timp de cîţiva ani, să admită că formulele chimice nu sînt decît „formule de reacţie" şi nu adevărate formule de constituţie, cu alte cuvinte formulele nu ar reprezenta aşezarea reală a atomilor, unii faţă de alţii, în molecule, ci ar reda numai transformările moleculelor în reacţiile chimice.

Deosebit de interesantă este o lucrare a lui Couper (1858) în care, în afară de tetravalenţa carbonului, se semnalează, pentru prima oară, proprietatea atomilor de carbon de a se lega între ei, în formă de *lanţuri* sau *catene*. Formulele lui Couper, în care simbolurile atomilor sînt unite prin *liniuţe de valenţă*, au rămas definitiv în ştiinţă.

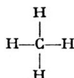
Lui A. M. Butlerov (1861) îi revine însă marele merit de a fi dat formă clară şi generală acelei teorii a structurii combinaţiilor chimice, care se mai foloseşte şi astăzi. Teoria structurii încheie o epocă sterilă de teorii obscure şi de polemici aprige ce dura în chimia organică de peste 40 de ani. Sub influenţa ei, chimia cunoaşte imediat o înflorire rapidă fără analogie în istoria altor ştiinţe.

Teoria structurii compuşilor organici. După noua teorie, proprietăţile unei substanţe sînt determinate de natura şi numărul atomilor care o compun şi de „relaţia chimică" a fiecărui atom cu ceilalţi atomi din moleculă, adică de modul legării atomilor între ei. Acesta se numeşte, după Butlerov, *structura chimică a substanţei.*

Substanţele cu aceeaşi formulă moleculară şi cu atomii legaţi în acelaşi mod între ei sînt identice; substanţele cu aceeaşi formulă moleculară, dar cu altă aşezare a atomilor unii faţă de alţii, sînt izomere. De aici rezultă că fiecare substanţă are o structură definită şi numai una. Teoria oferă metode pentru a prevedea toate structurile posibile pentru o formulă moleculară dată, deci permite să se prevadă izomerii posibili. În aceasta constă marea ei valoare practică şi totodată aceasta a permis verificarea ei imediată. Într-o serie de lucrări s-a putut dovedi că toţi izomerii prevăzuţi de teoria structurii, şi numai aceştia, există în realitate.

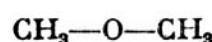
Formula de structură a unei substanţe se determină, în primul rînd, pe baza formulei ei moleculare şi a valenţei elementelor care o compun. De ex. metanul, care este cea mai simplă combinaţie organică, fiind compus din

carbon tetravalent şi hidrogen monovalent, nu poate avea decît următoarea formulă de structură:



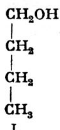
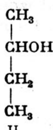
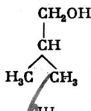
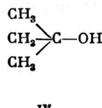
În cazul moleculelor mai complicate, în afară de formula moleculară şi de valenţa elementelor componente, se mai ţine seamă, la stabilirea structurii, de reacţiile chimice ale substanţei. (Şi proprietăţile fizice ale substanţei pot servi la stabilirea structurii, după cum se va arăta mai departe.) Proprietăţile substanţelor fiind determinate de structura lor, este evident că structura se poate cunoaşte din studiul proprietăţilor.

Pentru stabilirea structurii unei substanţe se iau în consideraţie toate formulele de structură posibile, compatibile cu formula moleculară şi se alege, pe baza proprietăţilor chimice, aceea care corespunde acestor proprietăţi. Astfel, alcoolul etilic, cu formula moleculară C_2H_6O, poate avea una din următoarele formule de structură izomere:

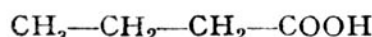


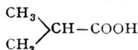
Numai formula I oglindeşte proprietăţile chimice ale alcoolului etilic: tratînd această substanţă cu sodiu, se poate înlocui un atom de hidrogen, şi numai unul, prin acest metal. În formula I, unul dintre atomii de hidrogen este legat în mod diferit de ceilalţi cinci; în formula II toţi cei şase atomi de hidrogen sînt legaţi în acelaşi mod, deci trebuie să fie echivalenţi. Prin tratarea alcoolului etilic cu acid iodhidric se obţine iodura de etil, care nu poate avea decît următoarea formulă de structură, CH_3CH_2I. Deci, în această reacţie s-a înlocuit grupa OH cu I. Numai în formula I cei doi atomi O şi H sînt legaţi unul de altul, în aşa mod încît să poată fi eliminaţi împreună. Dacă se mai pot găsi şi alte reacţii de acest fel, probabilitatea în favoarea formulei I creşte mult. Dacă, pe de altă parte, este posibil să se cunoască şi combinaţia care corespunde formulei II, iar proprietăţile acestei combinaţii coincid cu cele ce pot fi prevăzute pe baza formulei II, atunci probabilitatea ca formula I să fie bine aleasă devine certitudine. În exemplul de faţă, compusul cu formula II, eterul metilic, este cunoscut şi el este diferit de alcoolul etilic (izomer).

Următorul exemplu va arăta metoda prin care a fost lămurit un caz de izomerie, în epoca iniţială a teoriei structurii. Butlerov a prevăzut că pot exista patru alcooli butilici izomeri, pentru care a introdus numirile, ce se utilizează şi astăzi, de alcooli primari, secundari şi terţiari:

De asemenea, a prevăzut că acestor alcooli le corespund numai două hidrocarburi saturate, *butanul* și *izobutanul* (v. mai jos) și doi acizi:


Acidul butiric

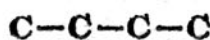

Acidul izobutiric

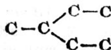
Cunoscut era un singur alcool butilic, izolat din fuzel (Wurtz, 1852). Acesta dă prin oxidare acid izobutiric, și are deci structura III. Alcoolul butilic terțiar IV a fost sintetizat de Butlerov (1863) din clorură de acetil și dimetil-zinc. Structura acestui alcool a fost confirmată prin transformarea lui în izobutenă și a acesteia în izobutan. Un al treilea alcool izomer a fost obținut (1863) prin hidroliza iodurii de butil (secundare), formată din eritritol prin reducere cu acid iodhidric. Acest alcool dă prin oxidare o cetonă și este deci alcoolul secundar II. Alcoolul butilic normal primar I a fost preparat mai tîrziu (1871) prin reducerea aldehidei respective.

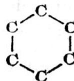
Unele cazuri de izomerie, greșit interpretate, au ridicat în epoca inițială a teoriei structurii problema dacă cele patru valențe ale carbonului sînt echivalente între ele sau nu. În cazul negativ, aceasta ar fi condus la un număr mai mare de izomeri. Întîi a fost dovedită echivalența celor două valențe ale grupei >CO, preparîndu-se cetone, R—CO—R′, pe diferite căi și constatîndu-se identitatea produșilor obținuți (Popov, 1868). Echivalența generală a celor patru valențe ale carbonului a fost dovedită mai tîrziu (Henry, 1886). Dealtfel, nici unul din izomerii ce ar fi trebuit să existe, dacă valențele carbonului nu ar fi echivalente, nu a fost observat vreodată în realitate.

Butlerov a mai prevăzut că, în afară de relațiile dintre atomii direct legați unii de alții și care determină structura chimică, mai există și influențe reciproce între atomii mai depărtați din moleculă. Atunci cînd legile acestor influențe între atomii moleculelor vor fi exact cunoscute va fi posibil să se prevadă proprietățile substanțelor, în special reactivitatea lor chimică, din simpla cunoaștere a structurii.

Catene de carbon. Hidrocarburi. Carbonul are proprietatea pe care nu o au decît într-o măsură restrînsă cîteva alte elemente (siliciul, borul, azotul), de a se uni cu el însuși. Un număr, în teorie infinit și în practică foarte mare, de atomi de carbon se pot lega între ei și forma lanțuri sau *catene* drepte, ramificate sau ciclice:







Prin saturarea valențelor rămase libere, în catene de felul celor de mai sus, cu atomi de hidrogen, se deduc schematic formulele *hidrocarburilor*:

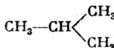
Metan

Etan

Propan

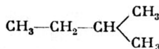
În hidrocarburile cu mai mult de trei atomi de carbon în moleculă sînt posibile mai multe așezări ale atomilor. Numărul izomerilor prevăzuți astfel de teorie corespunde celor cunoscuți în realitate. La butan, C_4H_{10}, sînt posibili doi izomeri:

Butan normal

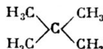

Izobutan

Pentanul, C_5H_{12}, are trei izomeri:

Pentan normal



Izopentan



Tetrametilmetan

La hexan, C_6H_{14}, sînt cinci izomeri posibili şi cunoscuţi (v. cap. „Alcani", p. 226).

Cu creşterea numărului de atomi din moleculă, numărul izomerilor se măreşte mult. Pentru formula C_7H_{16} sînt posibili 9 izomeri, pentru $C_{10}H_{22}$, 75 izomeri, pentru $C_{12}H_{26}$, 355 izomeri etc. Acest fel de izomerie, bazat pe ramificaţia catenei de carbon, se numeşte *izomerie de catenă.*

Hidrocarburi nesaturate. Legături duble şi triple. Conform teoriei valenţei, într-o moleculă care conţine doi atomi de carbon, cum este de ex. etanul, CH_3—CH_3, două din cele 8 valenţe ale carbonului servesc la unirea atomilor de carbon între ei; pentru a lega atomii de hidrogen rămîn disponibile 6 valenţe. În general, numărul maxim de atomi de hidrogen care pot fi legaţi de o catenă cu n atomi de carbon este de $2n+2$. Hidrocarburile care conţin acest număr maxim de atomi de hidrogen, şi au deci formula C_nH_{2n+2}, se numesc *saturate.*

Se cunosc hidrocarburi în care numărul de atomi de hidrogen este mai mic decît cel cerut de formula de mai sus. Cea mai simplă hidrocarbură de acest fel este *etena*, a cărei formulă moleculară este C_2H_4 şi care conţine deci cu doi atomi de hidrogen mai puţin în moleculă decît etanul.

Etena are proprietatea de a se combina cu clorul şi bromul dînd naştere unor combinaţii: $C_2H_4Cl_2$ şi $C_2H_4Br_2$. În moleculele acestor substanţe numărul atomilor monovalenţi, legaţi de cei doi atomi de carbon, este de şase, ca în etan. Reacţiile prin care se combină etena cu halogenii (şi cu mulţi alţi reactivi) sînt *reacţii de adiţie*, fiindcă formulele noilor substanţe rezultate sînt suma formulelor substanţelor care se combină. Hidrocarburile capabile de a da reacţii de adiţie se numesc *nesaturate.* Hidrocarburile saturate nu dau reacţii de adiţie. Prin adiţia a doi atomi de hidrogen la o hidrocarbură nesaturată, cum ar fi etena, se obţine o hidrocarbură saturată, etanul.

Formula etenei ar putea fi una din următoarele trei:

Primele două din aceste formule nu sînt în concordanţă cu teoria valenţei, fiindcă au valenţe libere sau atomi de carbon cu valenţă mai mică decît patru. De aceea s-a ales formula a treia, în care atomii de carbon, ambii tetravalenţi, sînt uniţi printr-o *legătură dublă* (E. Erlenmeyer, 1862).

Se admite că reacţiile de adiţie se produc prin desfacerea uneia din cele două legături şi unirea celor două valenţe rezultate cu reactivul care se adiţionează. Consecinţa este că: 1) la o hidrocarbură nesaturată nu se poate adiţiona niciodată un singur atom monovalent, ci întotdeauna doi; 2) cei doi atomi monovalenţi se leagă de doi atomi de carbon învecinaţi:

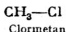
Toate faptele experimentale cunoscute confirmă aceste cerinţe ale teoriei.

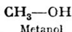
Se cunosc şi hidrocarburi nesaturate, cum este *acetilena*, C_2H_2, în care doi atomi de carbon sînt uniţi printr-o *legătură triplă* şi care adiţionează, prin urmare, patru atomi monovalenţi, pentru a trece într-o combinaţie saturată.

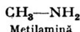
O clasă deosebit de importantă este aceea a *hidrocarburilor aromatice*, din care face parte *benzenul*, C_6H_6, cel mai simplu reprezentant al ei. Pentru păstrarea unităţii expunerii, structura hidrocarburilor aromatice va fi descrisă într-un capitol special.

Funcţiuni organice. Hidrocarburile saturate au o reactivitate mică. Prin introducerea unei duble legături sau a unui atom de oxigen, sulf, azot etc. în molecula lor, aceasta dobîndeşte o reactivitate specifică şi de obicei mărită faţă de a hidrocarburii de bază. Combinaţiile astfel formate au o *funcţiune chimică*. Grupa în care rezidă această funcţiune este *grupa funcţională*.

O combinaţie organică este formată deci din două părţi: din *restul* sau *radicalul* unei hidrocarburi (prescurtat R) şi dintr-o grupă funcţională. Ca exemplu menţionăm cîteva combinaţii care derivă de la metan şi conţin diferite grupe funcţionale:

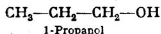


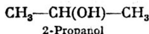




Combinaţiile care au radicali deosebiţi, dar grupe funcţionale identice, au proprietăţi asemănătoare: de ex. toate substanţele care conţin grupe C=C sînt nesaturate; cele care conţin grupa funcţională OH, alcoolii, au un atom de hidrogen reactiv, înlocuibil prin metale; cele care conţin grupa NH_2, aminele, au proprietăţi bazice etc. Totuşi, şi radicalul hidrocarburii influenţează proprietăţile grupei funcţionale. Marea varietate a proprietăţilor combinaţiilor organice se datoreşte tocmai influenţelor reciproce dintre radical şi grupele funcţionale.

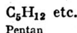
Introducerea grupelor funcţionale în molecule face posibilă o nouă formă de izomerie. Aşa de ex., nu se cunoaşte decît un singur propan, de la care se pot deriva însă doi alcooli:





La hidrocarburile mai complicate, numărul izomerilor (numiţi *izomeri de poziţie*), care pot lua naştere în acest mod, este foarte mare.

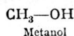
Serii omoloage. Formulele hidrocarburilor saturate despre care a fost vorba mai sus:

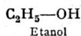


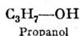
formează un şir în care fiecare termen diferă de cel precedent printr-o grupă CH_2. Un asemenea şir se numeşte *serie omoloagă*, iar termenii lui sînt *omologi* între ei.

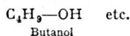
Seria omoloagă a hidrocarburilor saturate are formula generală C_nH_{2n+2}. La fel se pot deriva serii omoloage de la hidrocarburile nesaturate, aromatice etc.

Dacă în seria omoloagă de mai sus se înlocuieşte un atom de hidrogen printr-o grupă funcţională, se obţine o nouă serie omoloagă:



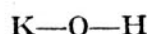


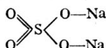


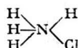


Formula generală a acestei serii omoloage a alcoolilor saturaţi va fi $C_nH_{2n+1}OH$.

Legături chimice. După cum s-a mai spus, teoriile chimiei, cu excepţia vechii teorii electrochimice, nu s-au preocupat de natura forţelor ce unesc atomii în combinaţiile chimice. În tot secolul trecut, cunoştinţele despre natura fizică a acestor forţe erau rudimentare. În urma succeselor ei remarcabile în chimia organică, teoria structurii chimice a fost extinsă tacit şi la compuşii anorganici. Se vorbea adesea despre molecule de hidroxid de potasiu, de sulfat de sodiu sau de clorură de amoniu şi se foloseau în formule de felul:



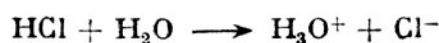




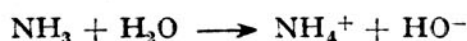
aceleaşi liniuţe de valenţă ca în formulele compuşilor organici şi în ale moleculelor gazelor (H—H, Cl—Cl). Cu timpul însă, s-au înregistrat multe observaţii arătînd că legăturile ce unesc atomii între ei, *legăturile chimice*, nu sînt de aceeaşi natură în toţi compuşii chimici.

Printre primele descoperiri în această direcţie trebuie menţionată dovada experimentală a existenţei ionilor în soluţie (Arrhenius, 1887). După cum se ştie, acizii, bazele şi sărurile nu sînt conţinute, în soluţii apoase, sub formă de molecule, corespunzînd unor formule de felul celor de mai sus, ci sub formă de ioni pozitivi şi negativi. Existenţa ionilor rezultă din conductibilitatea electrică şi din „anomaliile" osmotice ale soluţiilor. Aceste fenomene dovedesc că, în soluţie, ionii pozitivi şi negativi sînt particule complet independente unele de altele, mişcîndu-se liber în virtutea energiei lor cinetice şi a atracţiilor şi respingerilor electrostatice determinate de sarcinile lor electrice.

S-a crezut, la început, că ionii nu există decît în soluţie, ei formîndu-se din moleculele substanţei, printr-o „disociaţie electrolitică", în momentul dizolvării acesteia în apă. S-a stabilit însă, încetul cu încetul, că fenomenul „disociaţiei electrolitice" nu se produce în realitate. Într-adevăr, unele substanţe, cum sînt acidul clorhidric sau amoniacul, sînt compuse, în stare gazoasă şi uscată, din molecule neionizate, HCl sau NH_3, în timp ce soluţiile lor conţin ioni; ionizarea, în momentul dizolvării, nu este însă o disociere, ci se datoreşte unei reacţii cu apa:



$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$



$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + HO^-$$

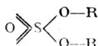
Majoritatea celorlalte substanțe care sînt ionizate în soluție apoasă, cum sînt hidroxizii metalelor și sărurile, sînt compuse din ioni, atît în stare solidă cristalizată, în stare lichidă (topită) cît și în stare gazoasă. În cristal, ionii pierd mobilitatea pe care o au în soluție sau în stare topită și adoptă pozițiile de echilibru fixe ale rețelei, determinate de cîmpul electrostatic al celorlalți ioni din jurul lor. Cercetarea acestor cristale ionice, cu ajutorul razelor X, dovedește că rețelele lor sînt construite din ioni și nu din molecule (P. Debye, 1918). De asemenea, cu ajutorul spectrelor s-a stabilit că substanțe ca NaCl, în stare gazoasă, nu sînt compuse din molecule, ci din ioni asociați cîte doi sub formă de perechi de ioni Na^+Cl^-, uniți prin atracție electrostatică. Termeni ca „molecule de hidroxid de potasiu“, de „sulfat de sodiu“, de „clorură de amoniu“ sînt lipsiți de înțeles; formulele corecte ale acestor combinații sînt K^+OH^-, $2Na^+[SO_4]^{2-}$ și $[NH_4]^+Cl^-$.

Dimpotrivă, majoritatea compușilor organici și unii compuși anorganici, cum sînt elementele gazoase, H_2, Cl_2, halogenurile și oxizii nemetalelor etc., sînt constituiți din molecule în care atomii sînt uniți prin legături rigide și, după cum se va arăta mai tîrziu, dirijate în spațiu. În molecule, atomii ocupă poziții fixe unii față de alții, poziții de la care ei nu se pot depărta decît puțin (sub influența unor forțe exterioare) fără ca molecula să se descompună sau să se modifice, adică să sufere o transformare chimică.

Forțele de atracție dintre ioni, în compușii ionici, și legăturile dintre atomi, în interiorul moleculelor, sînt de natură diferită. Ionii posedă una sau mai multe sarcini electrice elementare întregi, pozitive sau negative. Acestea determină puternice atracții electrostatice (în orice compus ionic, numărul total al sarcinilor pozitive fiind egal cu acela al sarcinilor negative). Acest fel de interacțiune se numește *electrovalență* (sau, în mod mai puțin potrivit, *legătură ionică* sau legătură heteropolară). Legăturile chimice propriu-zise dintre atomi, în interiorul moleculelor, se numesc *legături covalente* (sau legături homopolare). (Despre natura lor fizică v. p. 47 și p. 64.) Legăturile interne din ionii complecși, cum sînt SO_4^{2-}, NH_4^+, CH_3COO^- sau $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, sînt legături covalente de natură identică acelora din moleculele neutre.

Majoritatea legăturilor care apar în compușii chimici se clasifică fie printre legăturile ionice, fie printre legăturile covalente. Un al treilea tip de legătură, *legătura metalică*, este fără însemnătate pentru chimia organică.

Legăturile covalente, respectiv electrovalențele, imprimă substanțelor în care sînt conținute proprietăți fizice și chimice deosebite și caracteristice, un fapt de mare importanță practică. Astfel, după cum se știe, ionii în soluție reacționează cu reactivi specifici, independent de prezența altor ioni; de ex. ionii Cl^-, SO_4^{2-} reacționează cu ionii Ag^+, Ba^{2+} etc., dînd săruri insolubile. Aceiași atomi sau grupe de atomi, cînd sînt legați covalent, de ex.:



nu dau reacţiile de precipitare ale ionilor, dar dau în schimb alte reacţii caracteristice. Aceste reacţii depind în mare măsură de natura radicalului organic R. Aşa se explică marea deosebire dintre reacţiile substanţelor organice şi anorganice.

În afară de legăturile chimice propriu-zise joacă un rol important, în determinarea proprietăţilor substanţelor, unele forţe de atracţie mai slabe. Aceste forţe unesc între ele moleculele neionice în cristale şi în starea lichidă. De asemenea, ele se manifestă în gazele puternic comprimate, ce ascultă de ecuaţia de stare a lui van der Waals şi se numesc de aceea *forţe van der Waals*. Ele nu se manifestă în gaze la presiuni joase şi temperaturi ridicate, ceea ce se explică prin faptul că raza lor de acţiune, în jurul moleculelor, este foarte redusă. Forţele van der Waals sînt, în general, mult mai slabe decît covalenţele şi electrovalenţele. Aceasta reiese, între altele, din marile diferenţe ce se observă între punctele de topire şi de fierbere ale substanţelor neionice cu reţele cristaline moleculare şi substanţele cu reţele ionice, cum sînt de ex. următoarele:

Clorura de metil, CH_3Cl	Clorura de sodiu, NaCl
p.t. —91°; p.f. —24°	p.t. 801°; p.f. 1440°

Atracţia reciprocă prin forţe van der Waals este o proprietate generală a tuturor moleculelor, chiar şi a atomilor gazelor inerte (care, după cum se ştie, se lichefiază şi cristalizează la temperaturi joase). De asemenea se observă atracţii van der Waals între porţiunile nepolare ale ionilor organici, în special ale ionilor de dimensiuni mai mari (v. „Săpunuri"). Se cunosc şi alte tipuri de interacţiuni între molecule, dar de răspîndire mai puţin generală, de ex. *legăturile de hidrogen*, ce apar între moleculele compuşilor posedînd grupe HO, cum sînt alcoolii, fenolii, acizii carboxilici etc., şi *legăturile ioni-dipoli*, din hidraţii, alcoolaţii şi eteraţii cristalini (p. 114).

3. STEREOCHIMIA (Partea I)

Teoria structurii stabileşte metodele pentru a cunoaşte modul de legare al atomilor între ei în molecule; ea nu indică mijloace pentru a determina aşezarea relativă a atomilor în spaţiul tridimensional (deşi, încă de la început, această teorie nu excludea o orînduire spaţială a atomilor). Necesitatea de a ţine seamă de structura spaţială a moleculelor, de *configuraţia* lor, a apărut în momentul cînd s-a recunoscut că unele forme de izomerie nu pot fi prevăzute pe baza teoriei clasice a structurii. Sînt două feluri de *izomerie spaţială* sau *stereoizomerie* (de la *stereos* = spaţiu sau solid): *enantiomeria* (sau *izomeria optică*) şi *diastereoizomeria*. Noul capitol al teoriei structurii, *stereochimia*, s-a născut din necesitatea de a explica aceste forme de izomerie, dar a găsit curînd aplicaţii în alte domenii ale chimiei organice, în special în chimia compuşilor ciclici, în cercetarea mecanismelor de reacţie şi în diferite ramuri ale biochimiei.

Modelul tetraedric al atomului de carbon. Simultan și independent, van't Hoff și le Bel (1874) au arătat că anumite fenomene (de ex. izomeria optică; v. mai departe) nu pot fi explicate decît dacă se admite că valențele atomului de carbon sînt orientate în spațiu. După van't Hoff, cele patru valențe ale carbonului sînt identice și îndreptate înspre cele patru colțuri ale unui tetraedru regulat, al cărui centru este ocupat de atomul de carbon. Această structură reprezintă cea mai uniformă distribuție în spațiu posibilă a valențelor unui atom tetravalent. Calculul geometric arată că unghiul dintre două valențe ale atomului tetraedric este de 109°28'.

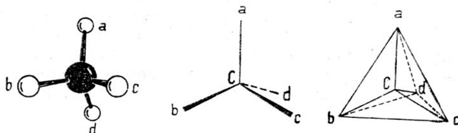
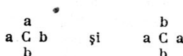


Fig. 1. Modelul tetraedric al atomului de carbon.

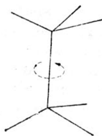
S-ar putea imagina alte două modele ale atomului de carbon: unul cu cele patru valențe situate într-un plan, altul cu forma unei piramide cu baza pătrată, al cărei vîrf ar fi ocupat de atomul de carbon. Dacă aceste modele ar corespunde realității, combinațiile cu formula Ca_2b_2 ar trebui să existe în forma a doi izomeri:



Asemenea izomeri nu au fost observați niciodată. În schimb, toți izomerii prevăzuți pe baza modelului tetraedric au fost găsiți în realitate.

Principiul rotației libere. Conformația moleculelor organice. Potrivit teoriei stereochimice clasice, doi atomi legați între ei printr-o legătură simplă se rotesc liber, împreună cu toți substituenții lor, în jurul legăturii comune, în modul arătat în formula alăturată. Dacă nu ar avea loc o asemenea *rotație liberă*, ar trebui ca numărul izomerilor sterici să fie mult mai mare decît este în realitate.

Totuși, după cum s-a dovedit mai tîrziu, în timpul rotației în jurul unei legături molecula adoptă unele stări mai sărace în energie, deci mai stabile, care sînt preferate altora bogate în energie. Rotația grupelor de atomi, în jurul legăturilor simple, nu este deci niciodată perfect liberă; se vorbește de *rotație restrînsă*. Molecula poate adopta permanent sau temporar diferite *conformații*, unele mai stabile, altele mai puțin stabile. Pot exista o serie de *conformeri*, de obicei neizolabili, dar nu fără influență asupra proprietăților fizice și chimice ale substanțelor.

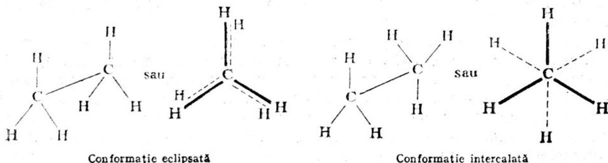


Pentru prima oară s-a admis o restricție a rotației în jurul unei legături simple, în cazul etanului, $H_3C—CH_3$, pentru a explica neconcordanța dintre valorile calculate teoretic pentru

entropia acestei substanţe şi cele determinate experimental (K. S. Pitzer, 1936). Entropia unei substanţe este o funcţie a căldurii specifice şi ea poate fi determinată din variaţia acestei proprietăţi de la temperatura obişnuită pînă la o temperatură cît mai apropiată de zero absolut. Pe de altă parte, entropia poate fi calculată prin metodele mecanicii statistice, pornind de la anumite premise despre geometria moleculei şi mişcările vibratorii ale atomilor în moleculă. Discordanţa între valoarea calculată şi cea măsurată se explică numai dacă se admite că rotaţia internă în jurul legăturii C—C întîmpină o rezistenţă. Rotaţia internă consumă deci energie, anume trebuie trecută, în cazul etanului, de trei ori în cursul unei rotaţii complete, o barieră de energie de 2,75 kcal/mol.

Mărimea barierei de energie de rotaţie în jurul unei legături simple depinde de natura şi de volumul substituenţilor. Astfel la $F_3C—CF_3$ bariera de energie este de 3,9 kcal/mol, în timp ce la $Cl_3C—CCl_3$ ea atinge 10 kcal/mol. În schimb bariera de energie în $Cl_3C—SiCl_3$ este de numai 4,5 kcal/mol şi scade la zero la $Cl_3Si—SiCl_3$. Din cauza razei mult mai mari a atomilor de siliciu faţă de a atomilor de carbon, în moleculele conţinînd siliciu atomii de clor se influenţează mai puţin sau deloc.

Fireşte constatarea aceasta, bazată pe consideraţii termodinamice, nu dă nici o indicaţie despre conformaţiile moleculare responsabile pentru efectul observat. În cursul unei rotaţii complete, o moleculă de felul etanului poate adopta o infinitate de conformaţii. Dintre acestea, următoarele două se disting prin poziţiile extreme, *eclipsate* respectiv *intercalate*, ale atomilor de hidrogen.



Conformaţie eclipsată — Conformaţie intercalată

Nu se ştia la început dacă restricţia rotaţiei libere este datorită unei atracţii sau unei respingeri între atomii de hidrogen, cu alte cuvinte dacă conformerul stabil este cel eclipsat sau cel intercalat. Ultima alternativă s-a dovedit cea adevărată. La etan, de ex., rezultă din studiul spectrului vibratoriu (v. p. 21) că moleculele au, în marea lor majoritate, un centru de simetrie şi prin urmare se află în conformaţia intercalată. Calculele efectuate au arătat însă că numai respingerea dintre atomii de hidrogen nu poate explica singură mărimea barierei de rotaţie. Se admite de aceea că în conformaţiile eclipsate intervin şi respingeri între electronii legăturilor C—H. Numai cca. 1% din numărul moleculelor posedă, la temperatura camerei, un exces de energie, faţă de energia medie a moleculelor gazului, suficient de mare pentru a traversa bariera de energie, adică a trece dintr-o poziţie intercalată în cea vecină, printr-o

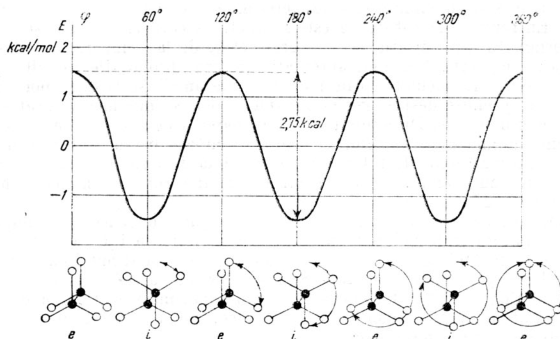


Fig. 2. Variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație la molecula etanului (*e* — conformația eclipsată; *i* — conformația intercalată).

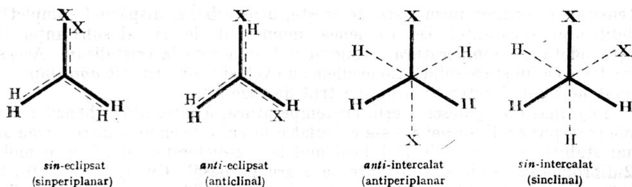
rotație de 120°. Fiecare moleculă suferă într-o secundă un număr mare (variind cu temperatura) de asemenea rotații. În cursul unei rotații complete de 360°, molecula etanului adoptă de trei ori o conformație stabilă, intercalată, și de trei ori o conformație nestabilă eclipsată. Variația energiei moleculei în funcție de unghiul de rotație φ, poate fi reprezentată printr-o curbă ca aceea din figura 2.

Concepția de mai sus despre restrîngerea rotației interne în jurul legăturilor simple din molecule, dedusă inițial din considerații termodinamice, a fost confirmată prin cele mai variate metode fizice, ca: difracția electronilor în substanțe în stare gazoasă, interferența razelor X în substanțe în stare solidă, măsurarea momentelor electrice și interpretarea spectrelor în infraroșu, Raman, de microunde și de rezonanță magnetică nucleară. S-a ajuns astfel la o cunoaștere avansată a conformației moleculelor, creîndu-se un capitol nou al stereochimiei, *analiza conformațională*.

Putem defini în acest moment mai exact noțiunile de *configurație* și *conformație*, amintite mai înainte. Prin configurația unei molecule se înțelege aranjarea atomilor în spațiu, fără a ține seama de formele care diferă doar prin rotația unor grupe de atomi în jurul uneia sau mai multor legături simple. Conformațiile unei molecule care posedă o anumită configurație sînt aranjări diferite ale atomilor în spațiu, care diferă între ele doar prin rotația în jurul unor legături simple.

Pentru a schimba configurația unei molecule (transformînd-o de ex. dintr-un izomer *cis* într-unul *trans*) trebuie să se schimbe locul unor substituenți din moleculă, prin desfacerea și refacerea unor legături; un conformer se transformă în altul prin răsucirea unei (sau mai multor) legături. Diferiții conformeri ai unei molecule au aceeași configurație.

Moleculele cu formula generală XH_2C-CH_2X, fiind mult răspîndite, prezintă un interes deosebit. Sînt posibile, la asemenea molecule, două conformații eclipsate și două intercalate:



Cele două conformaţii intercalate sînt fireşte cele mai stabile[1]. Între acestea există o diferenţă de energie, care în cazul *n*-butanului este de 0,8—0,9 kcal/mol (fig. 3). Din spectrele în infraroşu şi Raman rezultă că, la temperatură joasă, marea majoritate a moleculelor adoptă conformaţia *anti*-intercalată;

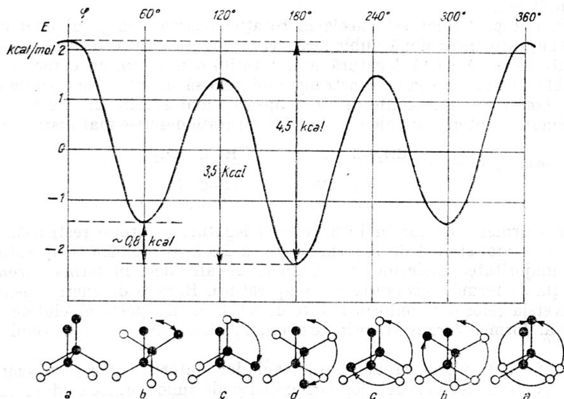


Fig. 3. Variaţia energiei potenţiale în funcţie de unghiul de rotaţie la molecula *n*-butanului. Cercurile negre reprezintă atomi de carbon, iar cele albe, de hidrogen (*a* şi *c* — conformaţii eclipsate; *b* — *sin*-intercalat; *d* — *anti*-intercalat).

la temperatură mai înaltă creşte proporţia de molecule cu conformaţia *sin*-intercalată. În mod similar se comportă 1,2-dicloretanul şi 1,2-dibrometanul. Spectrele în infraroşu şi Raman, la temperatura camerei, dezvăluie prezenţa ambelor forme intercalate *anti* şi *sin*, în echilibru. La temperatură mai joasă

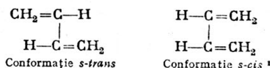
[1] De aceea de multe ori se utilizează termenii *anti* şi *sin* pentru *anti*-intercalat şi *sin*-intercalat.

intensitatea benzilor formei *sin* descrește, aceste benzi dispărînd complet la solidificarea substanței. De asemenea, momentul electric al substanței descrește odată cu temperatura, atingînd valoarea zero la cristalizare. Aceasta dovedește că, în stare solidă, moleculele au exclusiv conformația *anti* (fapt confirmat la 1,2-dicloretan și prin spectrul de raze X).

Prin măsurarea descreșterii, cu temperatura, a intensității benzilor spectrale corespunzînd formei *sin* s-a calculat diferența de energie între forma *anti* (mai stabilă) și forma *sin* (1,1 kcal/mol la 1,2-dicloretan și 1,7 kcal/mol la 1,2-dibrometan, ambele substanțe în stare gazoasă). Cu ajutorul difracției electronilor s-a stabilit că 1,2-dicloretanul gazos, la 22°, este compus din 73% conformer *anti* și 27% conformer *sin*, în continuă transformare reciprocă.

La propenă ($CH_3—CH=CH_2$), bariera de energie de rotație în jurul legăturii simple C—C este mai joasă (1,98 kcal/mol) decît la etan. Au fost determinate și bariere de energie de rotație la alte legături decît C—C, de ex. $CH_3—OH$ (1,07 kcal/mol), $CH_3—OCH_3$ (2,72 kcal/mol), $CH_3—NH_2$ (1,94 kcal/mol) etc.

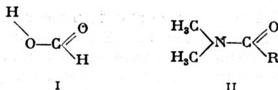
Un caz particular este acela al rotației restrînse în jurul unei legături simple cuprinse între două duble legături conjugate, cum este legătura $C_2—C_3$ din butadienă. Această legătură are, datorită conjugării, un caracter parțial de dublă legătură, ceea ce constrînge molecula să adopte următoarele *conformații plane* (care sînt conformații eclipsate, mai stabile în acest caz decît conformațiile intercalate ale moleculelor saturate descrise mai sus):



Conformație *s-trans* Conformație *s-cis* [1]

Prin urmare are loc în jurul acestei legături o rotație restrînsă. Forma *s-trans* este mai stabilă decît forma *s-cis* cu 2,3 kcal/mol. La temperatura camerei, majoritatea moleculelor butadienei se află deci în forma *s-trans*, dar proporția de formă *s-cis* crește cu temperatura. Bariera de energie pentru interconversia celor doi conformeri este de 4,9 kcal/mol peste nivelul de energie mediu al formei *s-trans* și, prin urmare, 2,6 kcal/mol peste nivelul formei *s-cis*.

Conformații plane, ca ale butadienei (dar datorite unor conjugări *p*-π; v. p. 72), au și moleculele acizilor carboxilici și ale amidelor. La acidul formic (I), bariera de energie a rotației grupei O—H, în jurul legăturii C—O, atinge valoarea mare de 17 kcal/mol; la dimetilformamidă (II, R = H) și la dimetilacetamidă (II, R = CH_3), barierele de energie sînt de 7, respectiv 12 kcal/mol.



[1] Nomenclatură adoptată în literatura internațională pentru acest tip de conformeri prin rotație restrînsă în jurul legăturilor simple (*s*, simplu sau single).

Efectele de conformație influențează uneori considerabil nu numai structura moleculelor (de ex. la proteine), dar și reactivitatea lor (de ex. la sistemele ciclice); vom întîlni mai multe exemple în vol. II.

În cele ce urmează se descriu tipurile cele mai importante de stereoizomerie și anume izomeria optică și diastereoizomeria *cis-trans*.

IZOMERIE OPTICĂ (ENANTIOMERIE)

Activitate optică. Unele substanțe au proprietatea de a roti planul luminii polarizate, cînd sînt străbătute de aceasta (Biot, 1815). Asemenea substanțe se numesc *optic active*. Cele care rotesc planul luminii polarizate spre dreapta se numesc *dextrogire* (și se notează[1] cu +), cele care îl rotesc spre stînga, *levogire* (și se notează cu —).

Substanțele optic active se divid în două clase, după cum activitatea optică se datorește structurii cristalului sau structurii moleculei. Un exemplu binecunoscut din prima clasă este acela al cuarțului, care apare în natură într-o formă dextrogiră și una levogiră. Din aceeași clasă mai fac parte cinabrul, cloratul de sodiu, sulfatul de zinc, sulfatul de hidrazină, acidul iodic și cîteva altele. Prin topire sau dizolvare, activitatea optică a acestor substanțe cristaline dispare. Astfel, cuarțul topit, amorf (sticla de cuarț) este fără acțiune asupra luminii polarizate.

Din cea de-a doua clasă fac parte mai ales substanțe organice, cum sînt acidul tartric, acidul lactic, zahărul, unele componente din uleiul de terebentină și multe altele. Acestea rotesc planul luminii polarizate în orice stare fizică, solidă, lichidă sau gazoasă, precum și în soluție. Activitatea optică este deci o proprietate a moleculelor acestor substanțe. Numai substanțele din această clasă prezintă interes pentru chimia organică.

Acidul tartric natural, $C_4H_6O_6$, care se depune din vinul nou sub forma sării acide de potasiu greu solubile, este dextrogir. În lichidele-mume, rămase de la recristalizarea acidului tartric, s-a găsit, în mici cantități, un izomer al său, *acidul racemic* (Berzelius, 1831), care este optic inactiv. Acesta este primul caz cunoscut de stereoizomerie. Mai tîrziu, Louis Pasteur (1848—1854) a dovedit că acidul racemic este un amestec de două substanțe și a descoperit metodele prin care acestea pot fi separate. Una din substanțe este acidul tartric dextrogir natural, cealaltă este un izomer, *acidul tartric levogir*. Doi asemenea izomeri optic activi se numesc *enantiomeri* sau *antipozi optici*.

Cei doi acizi tartrici enantiomeri sînt conținuți în acidul racemic în proporții egale (numărul de molecule de fiecare fel este egal). De aceea, acțiunea celor doi enantiomeri asupra luminii polarizate *se compensează*; acidul racemic este optic inactiv.

Denumirea de „racemic" a fost extinsă la toate amestecurile de acest fel. Racemicii pot fi separați sau *scindați* în enantiomeri prin metode ce vor fi descrise mai tîrziu (vol. II). Prin sinteză în laborator, pornindu-se de la materii

---

[1] Notațiile mai vechi, *d* și *l*, sînt astăzi părăsite. Despre notațiile D și L, cu semnificație diferită, v. vol. II, cap. „Stereochimia II".

prime optic inactive, se obţin numai substanţe inactive. Celula vie, dimpotrivă, produce de obicei numai unul dintre enantiomeri.

Proprietăţile izomerilor optici. Enantiomerii au aceleaşi puncte de topire, de fierbere, aceleaşi densităţi, indici de refracţie şi, în general, aceleaşi proprietăţi fizice (v. tabela, p. 33). Ei se deosebesc numai prin activitatea optică, şi anume, în condiţii identice, ei rotesc planul luminii polarizate cu acelaşi număr de grade, unul spre dreapta, altul spre stînga. Cristalele enantiomerilor pot avea (dar nu au întotdeauna) feţe hemiedrice; asemenea feţe au fost observate la cristalele tartratului mixt de sodiu şi amoniu. Racemicii au, în general, proprietăţi fizice sensibil diferite de ale enantiomerilor respectivi (vol. II).

Enantiomerii sînt compuşi din aceiaşi atomi (sau grupe de atomi, legate în acelaşi mod unele cu altele; cu alte cuvinte, au aceeaşi structură. Reacţiile lor chimice, cu reactivi optic inactivi, sînt deci aceleaşi. Cu reactivi chimici optic activi, enantiomerii (+) şi (—) pot reacţiona cu viteze deosebite. Comportarea enantiomerilor faţă de organismele vii este uneori mult deosebită

Polarimetrie. Activitatea optică se măsoară cu aparate numite polarimetre, compuse din doi nicoli, între care se aşază un tub de sticlă cu substanţa sau soluţia care se cercetează. Primul nicol este fix şi polarizează lumina, cel de-al doilea, mobil, fixat pe un cadran gradat, serveşte la determinarea unghiului de rotaţie.

Puterea rotatorie a unei substanţe este funcţie de temperatură şi de lungimea de undă a luminii, de aceea se lucrează cu lumină monocromatică, la temperatură constantă. Deoarece unghiul de rotaţie, α, citit la polarimetru, depinde de lungimea stratului de substanţă străbătut de lumină, iar, în cazul soluţiilor, şi de concentraţie, se defineşte o mărime numită *rotaţie specifică*, $[\alpha]$, independentă de aceşti parametri. Aceasta este o caracteristică a substanţei cercetate. Pentru linia galbenă, D, a sodiului la 20°, rotaţia specifică este:

Pentru substanţa pură:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Pentru soluţie:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot g}$$

în care l este lungimea tubului (în dm), d, densitatea (în g/cm^3), iar g, concentraţia (în g/100 cm^3 soluţie).

Rotaţia specifică este deci unghiul cu care deviază planul luminii polarizate, 1 g de substanţă în 1 cm^3 de lichid, pentru o lungime de 1 dm a păturii străbătute.

În cele mai multe cazuri, rotaţia specifică variază, pentru o substanţă dată, cu natura dizolvantului; în acelaşi dizolvant, ea depinde în unele cazuri de concentraţie, din cauza unor fenomene de asociaţie, solvatare şi ionizare.

Condiţii structurale care determină apariţia activităţii optice. Teoria stereochimică nu este o teorie fizică a fenomenului rotaţiei optice. Ea

stabilește numai condițiile structurale pe care trebuie să le îndeplinească o substanță pentru a fi optic activă.

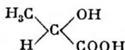
Examinarea unui număr mare de substanțe a condus inițial la concluzia că sînt optic active numai acelea ale căror molecule au o structură asimetrică (Pasteur, 1861). Mai tîrziu s-a constatat că nu asimetria (adică lipsa oricărui element de simetrie) este condiția apariției activității optice, căci unele substanțe sînt optic active deși moleculele lor au proprietăți de simetrie (Jaeger, 1915; Wheland, 1945). Condiția necesară și suficientă pentru apariția activității optice este ca moleculele substanței *să nu fie superpozabile*, prin mișcări de translație sau rotație, cu imaginea lor în oglindă (sau, mai exact, cu un obiect corespunzînd acestei imagini). Această proprietate a fost numită *chiralitate*[1] (de la *cheir* = mînă, în grecește; întrucît mîna dreaptă și mîna stîngă se comportă ca imaginea în oglindă față de obiect și nu sînt superpozabile). Moleculele care posedă această proprietate au fost numite *chirale*, iar moleculele care coincid cu imaginea lor în oglindă, *achirale*. Toți compușii optic activi au molecule chirale. Izomerii ai căror molecule sînt chirale și se comportă una față de alta ca imaginea în oglindă față de obiect (de ex. acidul tartric dextrogir și izomerul său, acidul tartric levogir) se numesc *enantiomeri*.

Un alt criteriu pentru stabilirea chiralității se bazează pe examinarea elementelor de simetrie. Se numește *plan de simetrie* un plan care divide obiectul în două jumătăți, fiecare dintre ele fiind imaginea de oglindire a celeilalte. Un obiect posedă un *centru de simetrie* atunci cînd există în interiorul său un punct, astfel situat încît orice dreaptă trecînd prin acest punct întîlnește, în ambele direcții, la distanțe egale, aceleași forme structurale. Toate moleculele cu centru sau plan de simetrie sînt achirale; din această cauză ele nu îndeplinesc condiția nesuperpozabilității cu imaginea de oglindire și nu sînt optic active. Moleculele plane sau cele liniare fac parte din această categorie. Nici un compus cu molecule de acest fel nu prezintă izomerie optică. (După cum s-a arătat însă mai sus, molecule care posedă anumite alte proprietăți de simetrie pot fi chirale.)

Enantiomerii diferă între ei numai prin aranjarea atomilor în spațiu; ei sînt deci izomeri sterici. Toți izomerii sterici care nu se găsesc între ei în relația obiect-imagine de oglindire (deci care nu sînt enantiomeri) se numesc *diastereoizomeri*.

Atomul de carbon asimetric. Un atom de carbon legat de patru radicali diferiți se numește un atom de *carbon asimetric*. O moleculă conținînd un atom de carbon asimetric este chirală; pot deci exista un izomer dextrogir, unul levogir și un amestec racemic.

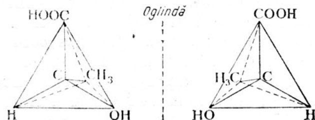
Ca exemplu al unui compus cu un atom de carbon asimetric menționăm acidul lactic (hidroxipropionic):



[1] Termenul a fost propus de către Kelvin, la sfîrșitul secolului trecut, pentru figurile geometrice și introdus în chimie de Cahn, Ingold și Prelog în 1964.

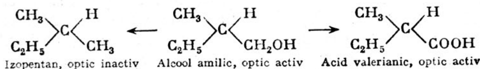
Acidul lactic racemic se găsește în laptele acru (Scheele, 1780) și provine dintr-o fermentație a unui zahăr sub acțiunea unor microorganisme. Izomerul dextrogir a fost izolat din mușchii animalelor superioare (Berzelius, 1808). Identitatea structurală a acestor două substanțe, a fost dovedită de Wislicenus (1873). Mai tîrziu (1890) s-a descoperit și acidul lactic levogir, produs tot prin fermentație, dar de către alte microorganisme (vol. II).

Cei doi izomeri ai acidului lactic pot fi reprezentați prin următoarele două formule tetraedrice sau formule de configurație:



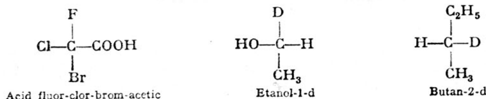
Aceste formule sînt nesuperpozabile. Fiecare din ele este imaginea de oglindire a celeilalte. Molecula acidului lactic este deci chirală, iar cei doi stereoizomeri reprezentați mai sus sînt enantiomeri.

Dacă, în molecula unui compus optic activ, se face o modificare fără ca prin aceasta doi dintre substituenți să devină identici, activitatea optică nu dispare, ci își schimbă numai valoarea și uneori și sensul. Astfel, prin oxidarea alcoolului amilic optic activ se obține un acid valerianic tot optic activ:



Activitatea optică se pierde însă atunci cînd se suprimă chiralitatea moleculei. Dacă de ex. în alcoolul de mai sus se transformă grupa CH_2OH în CH_3, se obține izopentan optic inactiv.

Dispariția activității optice, cînd două grupe legate de atomul de carbon central devin identice, a ridicat problema: cît de deosebiți trebuie să fie substituenții atomului asimetric pentru ca să apară activitatea optică? S-a arătat, mai demult, că atomii de halogen, de ex. în acidul fluor-clor-brom-acetic, sînt suficient de deosebiți spre a determina activitate optică:



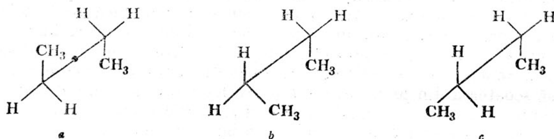
Chiar deuteriul este destul de deosebit de hidrogen pentru a determina activitatea optică, de ex. în etanol-1-d și în butan-2-d. Puterea rotatorie a acestor substanțe este însă mică.

Marea majoritate a substanțelor optic active cunoscute conțin atomi de carbon asimetrici. Pentru substanțele din clasa aceasta, prezența atomilor asimetrici este o condiție necesară, dar nu suficientă, pentru apariția activității optice. După cum se va arăta mai departe, pot exista compuși optic inactivi care totuși conțin (doi sau mai mulți) atomi de carbon asimetrici. (Moleculele

cu un singur carbon asimetric apar însă întotdeauna în forma a doi izomeri, + și —.) Pentru a prevedea apariția activității optice trebuie deci să se țină seama de faptul că aceasta este determinată de proprietățile moleculei în întregul ei; atomii asimetrici joacă un rol în măsura în care ei determină apariția chiralității moleculei. Există substanțe cu molecule chirale, deci optic active, fără atomi de carbon asimetrici (v. p. 35).

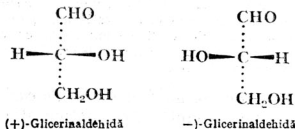
Dispariția activității optice a unei substanțe nu este întotdeauna legată de dispariția chiralității moleculei. Ea poate fi provocată și de transformarea reversibilă a unuia din enantiomeri în celălalt, pînă ce se ajunge la un amestec echimolecular al ambilor enantiomeri (un racemic). Transformarea aceasta numită *racemizare* poate avea loc spontan (adică sub acțiunea mișcărilor termice ale moleculelor, v. exemple mai departe la derivații optic activi ai bifenilului), fie sub acțiunea unor catalizatori acizi sau bacizi (v. vol. II, „Stereochimia II“).

Trecerea rapidă a unui conformer în altul este responsabilă de lipsa activității optice la substanțe simple fără carbon asimetric, cum ar fi *n*-butanul. Într-adevăr, din reprezentările redate mai jos se observă că, dintre cele trei conformații intercalate (*a*, *b*, *c*), care corespund formelor celor mai stabile ale acestei molecule (v. p. 21), una singură (*a*) este achirală întrucît



posedă centru de simetrie. Celelalte două (*b* și *c*) sînt însă chirale. (O multitudine de alte conformații, care diferă de formele exact eclipsate și exact intercalate ale *n*-butanului, sînt de asemenea chirale.) Din figură se observă ușor că formele *b* și *c* se comportă una față de alta ca obiectul și imaginea în oglindă. Fiind chirale, ele sînt enantiomere. Deoarece, datorită barierei mici de rotație, conformerii se transformă repede unul în altul (v. p. 19), în orice moment tot atîtea molecule se găsesc în conformația *b* cîte molecule sînt în conformația *c*. În consecință activitatea optică se compensează (ca la un racemic) și compusul este optic inactiv. Lipsa activității optice la substanțe de acest fel se datorește deci prezenței de cantități egale din formele enantiomere, prin transformarea rapidă a unui conformer în altul.

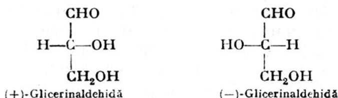
Formule stereochimice. *Formulele de configurație*, ce reproduc fidel modelul tetraedric al atomului de carbon asimetric (de ex. formulele de mai sus ale celor doi izomeri optici ai acidului lactic), sînt incomode din punct de vedere grafic. În același scop se utilizează *formulele perspective*, mai simple, cum sînt următoarele formule reprezentînd cei doi enantiomeri ai glicerinaldehidei:



(+)-Glicerinaldehidă —)-Glicerinaldehidă

În aceste formule, liniile punctate reprezintă legături covalente dirijate în dosul, iar liniile negre îngroşate (pene) legături dirijate deasupra planului hîrtiei. (În alte formule de acest tip se notează prin linii pline, subţiri, legături situate în planul hîrtiei.)

Încă şi mai simple, şi de aceea mult utilizate, sînt *formulele de proiecţie*, introduse de Emil Fischer. În aceste formule, toţi substituenţii se rabat într-un plan în care se află şi atomul asimetric:



(+)-Glicerinaldehidă (—)-Glicerinaldehidă

În această reprezentare convenţională se presupune întotdeauna că cele două legături figurate vertical sînt dirijate în spate, iar legăturile orizontale sînt orientate spre privitor. (De ex. în cazul glicerinaldehidei grupele H şi OH trebuie imaginate proeminente faţă de planul hîrtiei, iar grupele CHO şi CH_2OH situate în dosul acestui plan.)

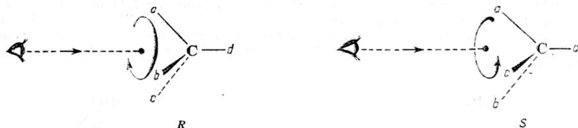
Datorită acestor convenţii, manipularea formulelor de proiecţie de tip Fischer (necesară de ex. ori de cîte ori vrem să vedem dacă două molecule reprezentate prin astfel de formule sînt superpozabile sau nu) trebuie făcută cu multă grijă. Formulele de proiecţie nu pot fi rotite în plan cu 90° sau 270°, pentru că, în acest fel, se obţine formula enantiomerului. De asemenea nu este permisă scoaterea din plan sau schimbarea locului a doi substituenţi între ei. În schimb, rotirea în plan cu 180° (evident şi cu 360°) sau permutarea circulară a trei substituenţi între ei nu schimbă configuraţia moleculei.

Cu mult înainte de a fi fost dovedită exact, configuraţia de mai sus a (+)-glicerinaldehidei a fost atribuită, în mod convenţional, izomerului dextrogir al acestui compus. Acesta a servit apoi drept standard pentru configuraţiile tuturor compuşilor optic activi. Prin metode care vor fi expuse în alt loc, au fost determinate configuraţiile unui mare număr de compuşi optic activi, în raport cu configuraţia standard a (+)-glicerinaldehidei (v. vol. II, „Stereochimia II").

Multă vreme nu a existat nici o metodă pentru a determina *configuraţia absolută* sau reală a atomilor asimetrici dintr-o moleculă optic activă. Imaginile de interferenţă obţinute la trecerea razelor X prin izomerii (+) şi (—) ai unei substanţe sînt identice. Dacă însă se provoacă o întîrziere de fază în difracţia unuia dintre atomi, prin excitarea acestui atom cu raze X de lungime de undă adecvată, intensităţile difracţiilor observate la cei doi enantiomeri nu mai sînt identice şi devine astfel posibilă diferenţierea lor. În cazul de faţă s-a lucrat cu (+)-tartratul mixt de sodiu şi rubidiu, folosindu-se linia K_α a zirconiului, care excită atomul de rubidiu (J. M. Bijvoet, 1954). S-a găsit astfel că acidul tartric dextrogir are în realitate o configuraţie identică celei convenţionale, folosită de multă vreme în stereochimie, reprezentată prin formulele ce urmează mai departe. Această configuraţie corespunde cu configuraţia (+)-glicerinaldehidei, aşa că toate configuraţiile relative admise prin convenţie de E. Fischer corespund din întîmplare cu configuraţiile reale ale moleculelor. (Despre aceste importante relaţii stereochimice, v. vol. II, „Stereochimia II".)

Convenţia de notare a configuraţiei atomului de carbon asimetric. Datorită faptului că nu există o relaţie simplă între configuraţie şi sensul rotaţiei pla-

nului luminii polarizate, a devenit necesară introducerea unui mod univoc de notare a configurației moleculelor chirale (R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, 1956; v. și vol. II, „Stereochimia II"). Potrivit acestei convenții, se stabilește întîi o *ordine de prioritate* a substituenților cu ajutorul unor reguli care vor fi expuse mai jos. Să admitem că cei patru substituenți, *a*, *b*, *c*, *d*, de la atomul de carbon asimetric corespund ordinei de prioritate descrescîndă $a > b > c > d$. (Aici și în cele ce urmează, semnul $>$ se va citi: „are prioritate față de".) Se privește molecula din partea opusă grupei cu prioritatea cea mai scăzută (în cazul ales aici, *d*; v. reprezentarea de mai jos). Dacă, pornind din *a* (substituentul cu prioritatea cea mai avansată) către *b* și apoi către *c* obținem sensul de rotație al acelor ceasornicului, configurația atomului asimetric se notează cu *R* (de la *rectus* = dreapta, în limba latină); în caz contrar, notația folosită este *S* (*sinister* = stînga):

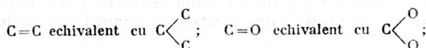


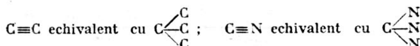
Principalele reguli pentru stabilirea priorității substituenților sînt următoarele:

1. Se iau în considerație numai atomii legați direct de atomul asimetric. Prioritatea substituenților scade în ordinea numerelor atomice ale acestor atomi. De exemplu în H_3C—**C**HClBr, numerele atomice ale celor patru atomi legați direct de atomul de carbon asimetric (tipărit gras) scad în ordinea Br > Cl > C > H. Ordinea de prioritate a substituenților este deci Br > Cl > CH_3 > H.

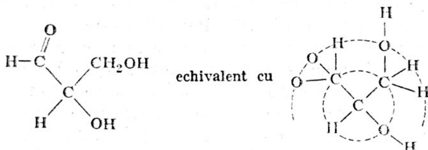
2. Dacă ordinea de prioritate a doi sau mai mulți substituenți nu poate fi stabilită cu ajutorul primei reguli, ținînd seama de atomii direct legați de atomul asimetric, se trece la examinarea atomilor direct legați de aceștia. Fiecare dintre substituenți poate conține în acest strat unul sau mai mulți atomi. Vom considera cazul, mai frecvent întîlnit, în care substituenții conțin în stratul al doilea cîte trei atomi. Ordinea de prioritate a doi substituenți ce conțin în acest strat atomii *A*, *B*, *C*, respectiv *A'*, *B'*, *C'* (ordinea numerelor atomice fiind: $A \geqslant B \geqslant C$; $A' \geqslant B' \geqslant C'$) se stabilește astfel. Dacă $A > A'$, are prioritate substituentul care conține în acest strat atomul *A*. Dacă $A = A'$, dar $B > B'$, prioritatea este hotărîtă de atomul *B*; în cazul $A = A'$, $B = B'$, dar $C > C'$, prioritatea este impusă de atomul *C*. Dacă nici astfel prioritatea nu poate fi stabilită se trece la următorul strat de atomi.

Legăturile duble și triple se tratează ca și cum atomul respectiv ar fi legat prin cîte o legătură simplă de doi, respectiv trei atomi. Se consideră deci grupele:



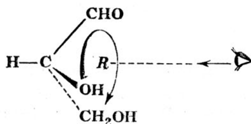


Pentru exemplificare vom considera cazul glicerinaldehidei, formulată mai sus.

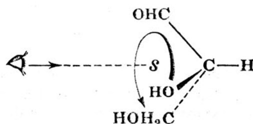


Atomii direct legaţi de atomul asimetric sînt H, O, C şi C. Numerele atomice scad în ordinea O > C > H, deci ordinea de prioritate a substituenţilor este: OH > CH_2OH, CHO > H. Pe baza regulii *1*, nu se poate hotărî prioritatea substituenţilor CH_2OH şi CHO. Ţinînd seama de regula *2*, se compară următorul strat de atomi (v. formularea de mai sus), adică O, O, H (corespunzînd grupei CHO) cu O, H, H (din grupa CH_2OH). Prima pereche de atomi fiind identici (O şi O), se compară următoarea pereche (O şi H). În aceasta oxigenul are număr atomic mai mare decît hidrogenul, deci grupa CHO va avea prioritate faţă de CH_2OH. Ordinea de prioritate a substituenţilor în glicerinaldehidă este deci: OH > CHO > CH_2OH > H.

Privind molecula din partea opusă atomului de hidrogen (substituentul cu prioritatea cea mai scăzută), se constată că (+)-glicerinaldehida corespunde configuraţiei *R*, iar (—)-glicerinaldehida, configuraţiei *S*:



(+)-Glicerinaldehidă
(configuraţie *R*)



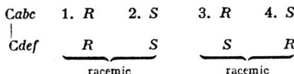
(—)-Glicerinaldehidă
(configuraţie *S*)

În următoarea serie, cîtiva substituenţi dintre cei comuni sînt orînduiţi în conformitate cu aceste reguli: I, Br, Cl, SO_2R, SR, F, OR, OH, NO_2, NR_2, NHR, NH_2, COOR, COOH, COR, CHO, CR_2OH, CRHOH, CH_2OH, C_6H_5, CR_3, CHR_2, CH_2R, CH_3, H.

Configuraţia (în cazul cînd este cunoscută) se menţionează prin simbolurile *R* şi *S*, adăugate la numele substanţei. Astfel, (+)-glicerinaldehida se numeşte (*R*)-glicerinaldehidă, iar (—)-glicerinaldehida, (*S*)-glicerinaldehidă. Între sensul rotaţiei planului luminii polarizate (+ sau —) şi configuraţia (*R* sau *S*) unei substanţe nu există o legătură simplă; se cunosc atît substanţe dextrogire cît şi levogire care au configuraţie *R*.

Această convenţie de notare a configuraţiei se aplică, în mod similar, şi la substanţe cu doi sau mai mulţi atomi asimetrici şi poate fi extinsă şi la cazurile de izomerie optică fără atom asimetric.

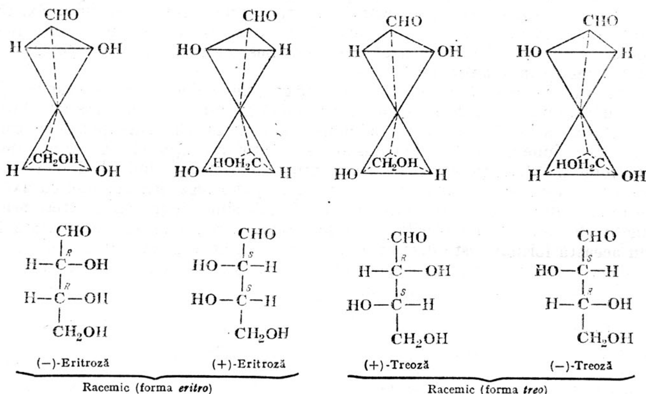
Molecule cu mai mulţi atomi asimetrici. Într-o moleculă cu doi atomi de carbon asimetrici, C*abc*—C*def*, fiecare atom asimetric poate avea fie configuraţia *R*, fie *S*, aşa că sînt posibile următoarele configuraţii ale moleculei:



	1.	2.	3.	4.
C*abc*	*R*	*S*	*R*	*S*
C*def*	*R*	*S*	*S*	*R*
	racemic		racemic	

O moleculă cu doi atomi asimetrici poate apărea deci în patru forme optic active, care formează două perechi de enantiomeri, 1 cu 2 și 3 cu 4. Prin urmare vor exista doi racemici cu proprietăți fizice deosebite. Formele 1 și 2 nu sînt enantiomerii formelor 3 sau 4, fiindcă nu se comportă față de ele ca obiectul și imaginea în oglindă. Izomerii 1 și 2 sînt deci *diastereoizomerii* formelor 3 și 4 (v. p. 25).

Un exemplu de molecule stereoizomere conținînd doi atomi de carbon asimetrici este acela al trihidroxi-aldehidelor numite *tetroze* (din clasa monozaharidelor). Acestea pot fi reprezentate prin următoarele formule de configurație și de proiecție:



În formulele de configurație de mai sus, legătura simplă C—C dintre cei doi atomi de carbon asimetrici este realizată prin unirea colțurilor a două tetraedre.

În general, numărul izomerilor optici ai unei molecule cu n atomi de carbon asimetrici este egal cu 2^n. Așadar, o moleculă cu trei atomi asimetrici va avea 8 izomeri optici (4 perechi de enantiomeri), una cu patru atomi asimetrici 16 izomeri (8 perechi de enantiomeri) etc.

În timp ce enantiomerii au proprietăți fizice și chimice identice (cu excepția sensului rotației optice; v. mai sus), diastereoizomerii se deosebesc prin proprietățile lor, întocmai ca izomerii de structură obișnuiți. Faptul acesta nu este surprinzător căci, la enantiomeri, diferitele grupe care compun molecula sînt situate în aceleași poziții și la aceleași distanțe unele în raport cu celelalte, așa că un reactant străin vine în contact cu aceleași grupe de atomi, indiferent din ce direcție se apropie de moleculă. Dimpotrivă, la diastereoizomeri, pozițiile reciproce ale diferitelor grupe ce compun molecula sînt diferite.

În cazul general, considerat mai sus, atomii asimetrici din moleculă au structuri diferite, adică sînt legați fiecare de atomi sau grupe de atomi diferite.

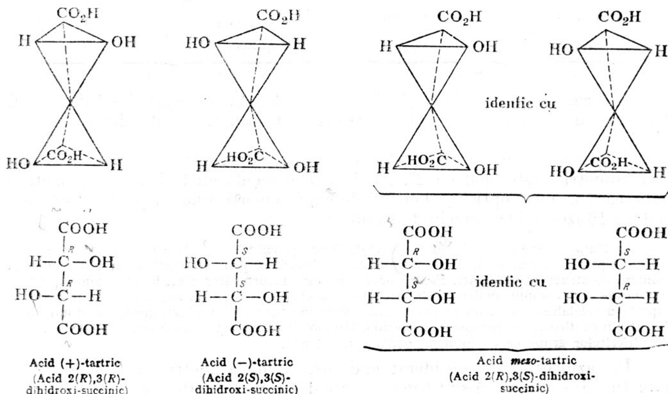
Dacă molecula conţine *atomi asimetrici cu structură identică*, o parte din izomerii prevăzuţi de regula de mai sus dispare. Astfel în cazul unei molecule cu doi atomi asimetrici cu structură identică:

Cabc	1. *R*	2. *S*	3. *R*	4. *S*
|				
Cabc	*R*	*S*	*S*	*R*

numai izomerii 1 şi 2 sînt enantiomeri; formele 3 şi 4 sînt identice şi lipsite de activitate optică.

O asemenea substanţă este acidul tartric, HOOC—CHOH—CHOH—COOH, care, conform celor arătate, poate apărea în forma a doi izomeri optic activi (enantiomeri + şi —) şi a unui izomer inactiv, numit *acid mezo-tartric*. Există fireşte şi un racemic (acidul (±)-tartric), rezultat din amestecul enantiomerilor în părţi egale. Izomerii inactivi se deosebesc de racemici prin aceea că nu pot fi scindaţi în enantiomeri.

Se va observa că formulele de configuraţie ale acizilor (+)-tartric şi (—)-tartric nu au plan de simetrie. Aceste două formule se comportă una faţă de cealaltă ca două imagini de oglindire. Cum ele nu sînt superpozabile prin nici o succesiune de mişcări de translaţie şi rotaţie în spaţiu, ele reprezintă doi enantiomeri. Diferenţierea aceasta se menţine chiar atunci cînd cele două tetraedre ce compun molecula suferă o rotaţie în jurul legăturii comune ca axă. Formula acidului *mezo*-tartric are însă un plan de simetrie (planul ce trece prin punctul de contact al vîrfurilor celor două tetraedere). Substanţa reprezentată prin această formulă este deci optic inactivă. Ultimele două formule (ale acidului *mezo*-tartric) sînt superpozabile prin mişcări de translaţie şi rotaţie; ele reprezintă o singură substanţă.

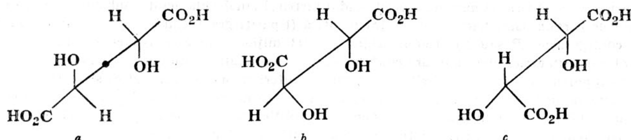


Acid (+)-tartric (Acid 2(*R*),3(*R*)-dihidroxi-succinic)

Acid (—)-tartric (Acid 2(*S*),3(*S*)-dihidroxi-succinic)

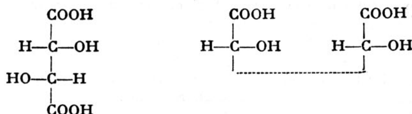
Acid *mezo*-tartric (Acid 2(*R*),3(*S*)-dihidroxi-succinic)

Forma luată în considerație pentru acidul *mezo*-tartric reprezintă o conformație eclipsată, puțin stabilă (v. p. 19), care nu reprezintă deci starea reală a moleculei. Pentru a fi mai aproape de realitate trebuie să avem în vedere formele intercalate (*a*, *b*, *c*), mai stabile.



Conformația *a* este achirală, datorită prezenței unui centru de simetrie. Conformațiile *b* și *c* sînt chirale și, la o examinare mai atentă, se constată că sînt enantiomere. Deoarece conformerul *b* se transformă ușor în enantiomerul său, conformerul *c*, iar cei doi conformeri nu diferă din punct de vedere energetic, există în orice moment cantități egale din cei doi enantiomeri și din această cauză acțiunea acestora asupra planului luminii polarizate se compensează. Substanța este deci optic inactivă. Lipsa activității optice la acidul *mezo*-tartric are deci aceleași cauze ca la *n*-butan (p. 27); ea se datorește unei compensații intermoleculare (și nu unei compensații intramoleculare, așa cum s-a considerat multă vreme).

În ceea ce privește configurația relativă a celor doi atomi de carbon asimetrici din moleculele acizilor tartrici, se va observa că ambii atomi asimetrici ai acidului (+)-tartric au configurație identică și la fel ambii atomi asimetrici ai acidului (—)-tartric, în timp ce acidul *mezo*-tartric conține doi atomi asimetrici cu configurație opusă. Identitatea configurației celor doi atomi asimetrici, de ex. din formula acidului (+)-tartric, se poate constata și cu ajutorul formulelor de proiecție, rotind jumătatea de jos a formulei, cu 180°, în plan:



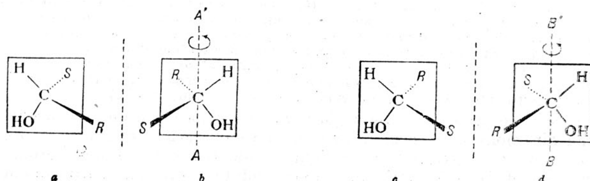
După cum s-a mai spus, enantiomerii au proprietăți fizice și chimice identice și se deosebesc numai prin sensul rotației; formele inactive au însă proprietăți diferite, după cum se poate vedea din tabela următoare.

Tabela 1

Proprietățile fizice ale acizilor tartrici

	Acid (+)-tartric	Acid (—)-tartric	Acid (±)-tartric	Acid *mezo*-tartric
Punct de topire	170°	170°	206°	140°
Densitate (20°)	1,760	1,760	1,697	1,737
Solubilitate (g în 100 g H_2O la 20°)	139	139	20,6	125
Ionizare K_1	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$0,77 \cdot 10^{-3}$
K_2	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$[\alpha]_D^{20}$ (soluție 25 % în H_2O)	+12°	—12°	—	—
Moment electric al esterului dietilic	3,12	3,12	3,16	3,69
Sistem cristalin	Monoclinic	Monoclinic	Rombic	(? plăci)

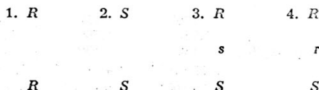
Molecule cu trei atomi de carbon asimetrici. Cînd într-o moleculă sînt trei atomi de carbon asimetrici numărul izomerilor optici este, după cum s-a arătat mai sus, $2^3 = 8$. Un caz special îl prezintă *acidul trihidroxiglutaric*, HOOC—**C**HOH—CHOH—**C**HOH—COOH, care conține în moleculă o grupă CHOH mai mult decît acidul tartric. În molecula acestei substanțe se găsesc doi atomi de carbon asimetrici cu structură identică (tipăriți gras). Cînd acești doi atomi au aceeași configurație (*R* sau *S*) atomul grupei CHOH mijlocie nu este asimetric. Cînd însă unul din atomii asimetrici marginali are configurație *R* iar celălalt *S*, atomul de carbon mijlociu este legat de patru substituenți diferiți (doi dintre ei diferind prin configurație) și ar trebui să fie, în sensul definiției (v. p. 25), asimetric. Dacă se examinează însă formulele perspectivice ale acidului trihidroxiglutaric (în care, pentru simplificare, în locul grupelor —CHOH—COOH se scrie doar *R* și *S* pentru specificarea configurației acestor grupe) se constată următoarele:



Formula *a* reprezintă una din aranjările posibile ale substituenților în jurul atomului de carbon din grupa CHOH mijlocie. Construind imaginea în oglindă a acestei forme (ținînd seama că la oglindire o grupă *R* devine *S* și invers) obținem forma *b*. Prin rotire cu 180° în jurul axei *AA'* și translație, forma *b* se suprapune peste *a*, deci $a \equiv b$; molecula nu este chirală. O altă aranjare posibilă a grupelor, diferită de *a*, este redată în formula *c*. Imaginea de oglindire *d* este identică, după cum se poate vedea din figură, cu *c*. Nici forma *c* nu este deci chirală. Deoarece *a* este diferit de *c* (adică cele două substanțe sînt izomere), dar *a* și *c* nu se găsesc în raport de enantiomerie, ele reprezintă formulele a doi diastereoizomeri.

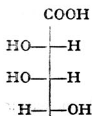
Atomul de carbon al grupei CHOH mijlocii din acidul trihidroxiglutaric este legat de patru substituenți diferiți, dar, după cum s-a arătat mai sus, acest fapt nu provoacă apariția chiralității moleculare. Un astfel de atom se numește *atom pseudo-asimetric*. Cele două configurații posibile ale unui atom pseudo-asimetric ($a \equiv b$ și $c \equiv d$) se notează cu *r* și *s*, spre a le deosebi de simbolurile *R* și *S* folosite pentru atomii asimetrici.

Ținînd seama de cele de mai sus, pentru acidul trihidroxiglutaric sînt posibile patru configurații: în două din acestea, grupele —CHOH—COOH marginale au aceeași configurație (*R* sau *S*) iar atomul de carbon central nu este asimetric; în celelalte două, grupele marginale au configurație diferită iar atomul central este pseudo-asimetric:

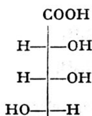


După cum s-a arătat mai sus, izomerii 3 și 4 nu sînt chirali. Acești doi izomeri sînt deci optic inactivi.

Sînt deci posibili patru stereoizomeri ai acidului trihidroxiglutaric: doi enantiomeri și doi izomeri inactivi, care au și fost găsiți în realitate:

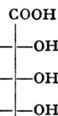


p.t. 127°

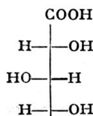


p.t. 127°

Acizii (+) și (−)-trihidroxiglutarici



p.t. 152°

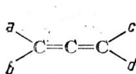


p.t. 170—171°

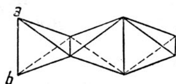
Acizii *mezo*-trihidroxiglutarici

Prezența mai multor atomi de carbon asimetrici cu structură identică într-un ciclu poate îngreuia aplicarea criteriilor discutate mai sus, pentru stabilirea numărului izomerilor optic activi și a celor inactivi prin compensație intermoleculară. Două exemple de acest fel sînt hexaclorciclohexanul și inozitolul (v. acolo). În asemenea cazuri este preferabil să se examineze formulele tuturor izomerilor posibili, în ceea ce privește prezența unor planuri sau centre de simetrie sau existența unor izomeri nesuperpozabili cu imaginile lor de oglindire.

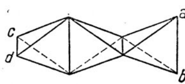
Izomeria alenelor și spiranilor. Pe baza teoriei carbonului tetraedric, van't Hoff a prevăzut că derivații substituiți ai *alenei*, $H_2C{=}C{=}CH_2$, cu formula generală I, pot exista în două forme izomere optic active, reprezentate prin formulele de configurație II și III:



I



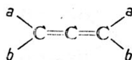
II



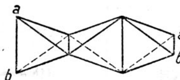
III

În formulele de configurație II și III cele două legături duble din alenă au fost reprezentate, în sensul teoriei stereochimice clasice, prin tetraedre cu o muchie comună (v. și p. 41). Moleculele II și III sînt una imaginea de oglindire a celeilalte și nu sînt superpozabile. Alena I este deci chirală, iar cei doi izomeri, II și III, sînt enantiomeri.

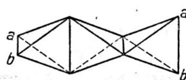
Substituenții *ab* și *cd* sînt situați în planuri perpendiculare, deși molecula nu conține un atom de carbon asimetric. Trebuie remarcat că nu este necesar ca alena să fie substituită cu patru grupe diferite, ca în I, ci doi substituenți diferiți ajung pentru a produce izomerie optică:



IV

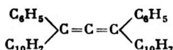


V

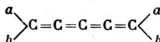


VI

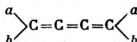
Prima substanță optic activă, din această clasă, *difenil-dinaftil-alena*, a fost sintetizată în 1936 (W. H. Mills):



Teoria mai prevede că polienele superioare analoage alenei, *cumulenele*, cu număr par de duble legături, conțin substituenții marginali în două planuri perpendiculare și de aceea pot exista sub formă de izomeri optici. La cumulenele cu număr impar de duble legături, substituenții marginali sînt situați în același plan. Aceștia pot apare sub formă de diastereoizomeri *cis-trans* (v. mai departe):

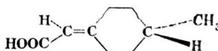


Cumulenă cu număr par de duble legături (izomerie optică)

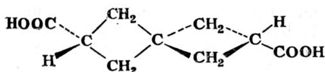


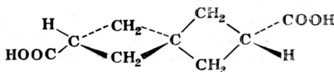
Cumulenă cu număr impar de duble legături (diastereoizomerie)

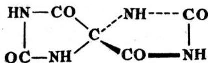
Dacă se înlocuiește una din legăturile duble din molecula unei alene substituite, de tipul I sau IV, printr-un inel, chiralitatea moleculei se menține, de asemenea și activitatea optică. Prima substanță de acest tip, obținută în forme optic active, a fost *acidul metilciclohexiliden-acetic* (W. Pope; W. H. Perkin; O. Wallach, 1909):

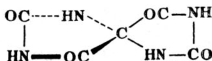


Înlocuind ambele duble legături din alenă prin inele se obțin compuși numiți *spirani*. Planurile celor două inele, unite printr-un atom comun, sînt perpendiculare, la fel ca în alenă. Precum este de prevăzut, prin substituire adecvată molecula devine chirală. Două exemple sînt: *acidul spiroheptan-dicarboxilic* și *dihidantoina*:

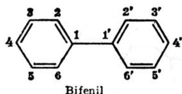




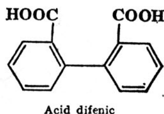




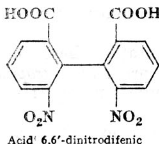
Izomeria atropică. În 1922 s-a observat că acidul 6,6′-dinitrodifenic și alți derivați ai acidului difenic pot fi scindați în enantiomeri, prin aplicarea metodelor de scindare obișnuite (G. H. Christie și I. Kenner):



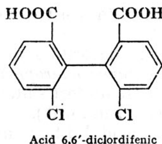
Bifenil



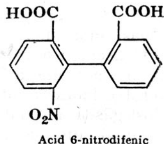
Acid difenic



Acid 6,6′-dinitrodifenic



Acid 6,6′-diclordifenic



Acid 6-nitrodifenic

Printre derivații acidului difenic s-au dovedit scindabili în enantiomeri aceia substituiți în pozițiile 6 și 6′ sau cel puțin în una din acestea, cu grupe NO_2, Cl etc. S-a dedus de aici că în timp ce în bifenil și în acidul difenic cele două inele presupuse coaxiale (ceea ce s-a dovedit mai tîrziu corect, prin măsurători fizice) sînt libere să efectueze rotații complete în jurul axei comune,

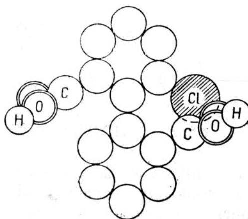
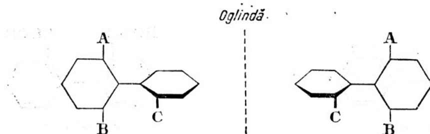


Fig. 4. Acidul 6-clordifenil-2,2′-dicarboxilic. Planurile grupelor COOH sînt desenate perpendicular pe planurile inelelor benzenice; în mod normal ele sînt coplanare cu acestea, ceea ce mărește și mai mult împiedicarea sterică.

la derivații bifenilului cu pozițiile 6 substituite, rotația unui inel în raport cu celălalt este limitată la un arc de cerc restrîns.

După cum se arată în figura 4, rotația liberă a inelului este împiedicată din cauza volumului prea mare al substituenților. Din aceeași cauză, cele două inele nu pot adopta o poziție coplanară, așa că molecula întreagă devine neplană. În consecință pot exista două forme izomere nesuperpozabile (firește

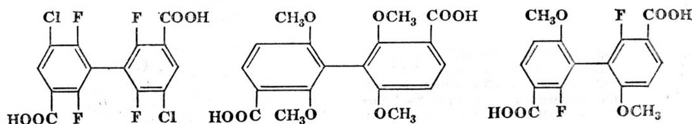
dacă substituenţii sînt astfel plasaţi încît să determine apariţia chiralităţii) (E. E. Turner; J. Kenyon; W. H. Mills, 1926):



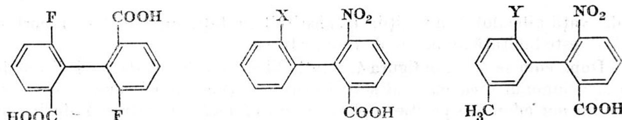
Cei doi enantiomeri reprezintă în acest caz două conformaţii diferite ale aceleiaşi molecule.

O asemenea izomerie sterică, datorită împiedicării rotaţiei libere într-o moleculă neplană, a fost numită *izomerie atropică* (de la *a*, privativ, şi *tropein*, a se roti). Izomeri optici de acest tip au fost sintetizaţi în număr mare şi recent au fost găsiţi şi în natură (vol. II, „Taninuri").

După cum s-a spus mai sus, acidul difenic nu poate fi scindat în enantiomeri; atomul de hidrogen din poziţia 6′ nu poate opri rotaţia carboxilului din poziţia 2. Atomii Cl şi grupele NO_2, în poziţiile 2, 2′, 6 şi 6′ dau naştere, dimpotrivă, la izomeri sterici stabili, ce nu pot fi racemizaţi prin nici un mijloc. Este natural să se presupună că efectul de împiedicare sterică a rotaţiei este determinat de dimensiunile substituenţilor din aceste poziţii. Această ipoteză se confirmă printr-un mare număr de observaţii. Astfel, grupele F şi OCH_3 au dimensiuni prea mici pentru a împiedica rotaţia; compuşi ca cei de mai jos nu sînt scindabili în enantiomeri:



Dacă se introduc, în aceeaşi moleculă, grupe F sau OCH_3 împreună cu grupe mai voluminoase ca COOH sau NO_2, se obţin compuşi scindabili în enantiomeri, dar aceştia se racemizează mai încet sau mai repede, de ex.:

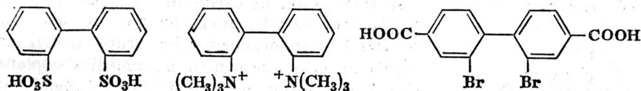


Racemizarea se datorește fără îndoială faptului că o parte din molecule, îmbogățite temporar în energie prin ciocniri termice, reușesc să realizeze trecerea forțată a substituenților din pozițiile 6 și 6′, unul în dreptul celuilalt. Prin măsurarea vitezei de racemizare, la compuși de tipul formulat mai sus, s-a ajuns la concluzia că puterea de inhibare a rotației libere a diferiților substituenți scade în ordinea următoare, care corespunde aproximativ cu aceea a dimensiunilor lor:

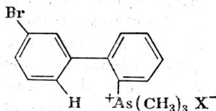
$$I > Br > CH_3 > Cl > NO_2 > COOH > OCH_3 > F$$

Încercările făcute pentru a da acestor constatări experimentale o formă cantitativă s-au lovit de dificultatea de a defini „dimensiunea" substituenților în acest caz particular. Razele covalente și unghiurile de valență, determinate la molecule în stare gazoasă sau la cristale, nu dau indicații utile deoarece este evident că aici intră în joc mai degrabă razele van der Waals ale substituenților (p. 89). Pe de altă parte, cercetarea vitezei de racemizare la izomerii atropici a dus la concluzia că grupele de atomi din pozițiile 2, 2′, 6, 6′ pot suferi pentru scurtă vreme, în momentul racemizării, compresiuni mari, iar unghiurile de valență pot fi mult deviate de la valorile măsurate la molecule cu un conținut mediu de energie (v. „Bifenilul").

Unele grupe de atomi au volume destul de mari pentru a colida cu atomul de hidrogen al nucleului vecin. Următorii compuși au fost obținuți în stare optic activă, dar se racemizează ușor:

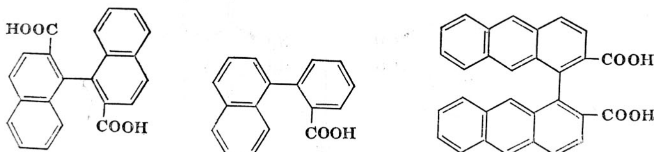


Chiar un singur substituent, dacă este destul de voluminos, poate împiedica rotația liberă prin interferența cu un atom de hidrogen de la inelul vecin. La o sare de bromdifenil-trimetilarsoniu:



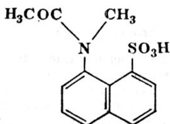
s-a obținut activitate optică însoțită de racemizare rapidă (atomul de brom este necesar pentru a determina chiralitatea moleculei).

Tot interferenței unui substituent cu un atom de hidrogen își datoresc activitatea optică următorii derivați ai 1,1′-binaftilului, 1-fenilnaftalinei și ai 1,1′-diantracenilului, ce nu prezintă tendință de racemizare:

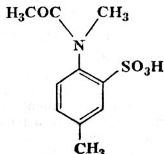


1,1'-Binaftilul însuşi a putut fi scindat în enantiomeri, dar aceştia se racemizează repede.

De asemenea au putut fi scindaţi în enantiomeri unii derivaţi *peri*-disubstituiţi ai naftalinei şi chiar unii compuşi monociclici, provenind din anilină (Mills; Turner; Adams, după 1928):



I



II

Figura 5 redă la scară aproximativ exactă configuraţia moleculei II. Compuşii I şi II şi alţii similari ce au fost sintetizaţi se racemizează mai repede sau mai încet. Dacă se înlocuieşte, în derivatul naftalinic I, grupa SO_3H prin COOH, noul compus nu mai este scindabil în enantiomeri, căci grupa COOH are un volum prea mic pentru a împiedica coplanaritatea grupei aminice substituite cu inelul naftalinic.

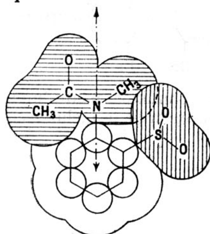
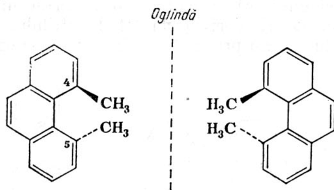


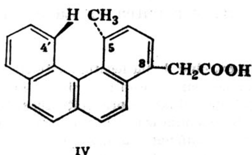
Fig. 5.

Izomerie optică prin deviere de la coplanaritate. Dacă se construieşte un model la scară a 4,5-dimetilfenantrenului, cu inelele benzenice coplanare, se constată că grupele metil interferează într-o măsură considerabilă, de aceea ele trebuie să iasă din planul inelelor, de ambele părţi ale acestuia. În consecinţă trebuie să existe două forme ale acestui compus, comportîndu-se ca imagini de oglindire nesuperpozabile:



III

Această presupunere s-a dovedit corectă. Au fost sintetizaţi întîi unii derivaţi ai 4,5-dimetilfenantrenului şi apoi chiar această hidrocarbură, III, în formă optic activă (M. S. Newman, 1947). Examinarea spectrului de absorbţie în ultraviolet a arătat că cele trei inele sînt coplanare şi numai grupele metil sînt deviate din plan.



IV

V

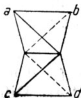
La derivatul 3,4-benzofenantrenului IV, apropierea dintre poziţiile 4' şi 5 este atît de mare, încît este suficientă o singură grupă metil, în una din aceste poziţii, pentru a da naştere unor stereoizomeri stabili. La *hexahelicen* (V), stabilitatea izomerilor optici este asigurată chiar fără o grupă metil. La acest compus, însuşi sistemul ciclic este necoplanar. Remarcabilă este puterea rotatorie excepţional de mare a acestui compus, $[\alpha]_D = -3640°$ (Newman, 1955).

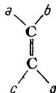
Prin măsurători cu raze X, la cristale, s-au constatat devieri similare şi la unii compuşi mai simpli, nescindabili în enantiomeri, de ex. la *o*-diclorbenzen, ai cărui atomi de clor nu sînt coplanari cu inelul benzenic şi la *o*-difenilbenzen, în care planurile inelelor laterale sînt rotite cu 50° faţă de planul inelului mijlociu.

DIASTEREOIZOMERIE CIS-TRANS (IZOMERIE GEOMETRICĂ)

După cum s-a arătat mai înainte, în jurul unei legături simple este posibilă o rotire, mai mult sau mai puţin liberă. O asemenea rotire nu mai este posibilă atunci cînd legătura este dublă.

În teoria stereochimică clasică, legătura simplă C—C se reprezintă, după cum s-a arătat mai sus, unind tetraedrele atomilor de carbon prin cîte un colţ, iar legătura dublă C=C se reprezintă unind cele două tetraedre prin cîte o muchie:

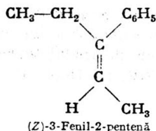




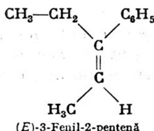
Cei patru substituenţi *a*, *b*, *c* şi *d* sînt situaţi în acelaşi plan (sînt coplanari) cu atomii de carbon dublu legaţi C=C.

Substituenţii care se află de aceeaşi parte a dublei legături (*a* şi *c*, *b* şi *d*) sînt în poziţia *cis* unul faţă de altul, substituenţii care se află de o parte şi de alta a dublei legături sînt în poziţia *trans* (*a* şi *d*, *b* şi *c*). Cînd o structură este compusă dintr-o dublă legătură cu patru substituenţi diferiţi, *ab*C=C*cd*, sau cel puţin doi substituenţi diferiţi, *ab*C=C*ab*, vor putea exista doi izomeri, *cis* şi *trans*.

Deoarece la moleculele mai complicate (de ex. cînd dubla legătură este tri- sau tetrasubstituită) notaţia *cis-trans* este ambiguă, a apărut necesar să se introducă o nouă nomenclatură (IUPAC, 1968), care se bazează pe aceleaşi reguli de stabilire a priorităţii substituenţilor ca în cazul atomului de carbon asimetric (v. p. 29). Se examinează, din punct de vedere al priorităţii, substituenţii *a* şi *b*, pe de o parte, şi *c* şi *d*, pe de altă parte, ai moleculei *ab*C=C*cd*. Se alege, din fiecare pereche, cel cu prioritatea cea mai avansată. Dacă substituenţii astfel aleşi se găsesc de aceeaşi parte a dublei legături, se adaugă, la denumirea substanţei, prefixul *Z*, iar dacă se află unul de o parte şi celălalt de cealaltă parte, prefixul *E* (din limba germană, de la *zusammen* = împreună, respectiv *entgegen* = opus). Considerăm cazul 3-fenil-2-pentenei, $CH_3—CH_2—C(C_6H_5)=CH—CH_3$. Dintre substituenţii C_2H_5 şi C_6H_5, ai unuia din atomii de carbon ai dublei legături, prioritatea cea mai mare o are C_6H_5. La celălalt atom de carbon este preferată grupa CH_3, faţă de H. În consecinţă cele două fenilpentene izomere se denumesc astfel:



(*Z*)-3-Fenil-2-pentenă



(*E*)-3-Fenil-2-pentenă

Cînd cei doi atomi de carbon de la dubla legătură poartă fiecare cîte un singur substituent, izomerul *cis* corespunde izomerului *Z*, iar izomerul *trans*, izomerului *E* (v. mai jos cele două dicloretene izomere). Cînd însă legătura dublă este tri- sau tetrasubstituită, nu există o corespondenţă între denumirile *cis-trans* şi *Z-E*.

Nomenclatura *Z* şi *E* se foloseşte şi pentru cazurile cînd unul sau ambii atomi ai dublei legături sînt diferiţi de carbon (v. exemple la oxime, p. 732).

În această carte se va păstra nomenclatura *cis-trans* în toate cazurile în care, în acest mod, configuraţia compusului respectiv este clar definită.

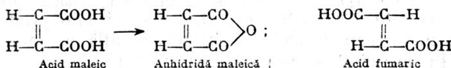
Izomerii *cis-trans* nu se comportă unul faţă de altul ca obiectul şi imaginea sa de oglindire; conform definiţiei (p. 25) ei sînt deci diastereoizomeri. Pentru diastereoizomerii *cis-trans* se foloseşte şi numele de *izomeri geometrici*. Alte cazuri de diastereoizomerie au fost menţionate mai înainte (pentru alte exemple, v. şi vol. II).

Izomerii *cis-trans* se deosebesc prin proprietăţile lor fizice şi chimice, întocmai ca izomerii obişnuiţi (de poziţie). Diferenţele între proprietăţile

fizice ale izomerilor *cis-trans* se pot vedea din constantele fizice ale celor două dicloretene:

	cis-Dicloretenă (*Z*)-Dicloretenă	*trans*-Dicloretenă (*E*)-Dicloretenă
	H, Cl / C=C / H, Cl	H, Cl / C=C / Cl, H
$p.f._{760}$	60,2°	48,3°
p.t.	—80,5°	—50,0°
d_4^{15}	1,289	1,265
Moment electric	1,86 D	0

Metoda clasică pentru determinarea configurației sterice a izomerilor *cis-trans* se bazează pe stabilirea unei relații chimice cu un compus ciclic. Așa de exemplu, acidul maleic (*cis*) se transformă ușor, la încălzire, într-o anhidridă internă, în timp ce acidul fumaric (*trans*) nu formează o anhidridă:



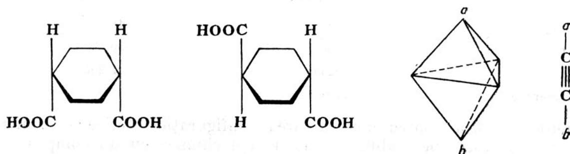
Atunci cînd nu este aplicabilă o metodă chimică de felul celei de mai sus, se poate recurge la metode fizice. De mare folos este măsurarea momentului electric. Izomerii *cis* au un moment electric mai mare decît izomerii *trans*, iar în cazul moleculelor simple, cu substituenți identici, izomerul *trans* are momentul electric egal cu zero, după cum s-a arătat mai sus pentru *trans*-dicloretenă.

O altă metodă fizică constă în măsurarea distanțelor interatomice prin metoda razelor X sau a difracției electronilor (v. p. 83). Astfel s-a găsit că distanța dintre cei doi atomi de clor, în izomerul cu p. f. 60° al dicloretenei este 3,22 Å, iar în izomerul cu p. f. 48° este 4,27 Å; primul este deci izomerul *cis*, cel de al doilea *trans*. Sînt și cîteva excepții (rare) la această regulă (v. cap. „Momente electrice ale moleculelor").

Izomerii *cis-trans* se deosebesc și în alte proprietăți fizice ale lor. Avînd, în general, molecule mai simetrice decît izomerii *cis*, izomerii *trans* formează rețele cristaline mai stabile și în consecință au puncte de topire mai înalte și solubilități mai scăzute decît izomerii *cis*. Punctul de fierbere, densitatea și indicele de refracție sînt mai înalte la izomerul cu moment electric mai mare (care, de obicei, este izomerul *cis*). În general, izomerii *trans* sînt mai stabili decît izomerii *cis* (au un conținut în energie mai mic). De aceea, izomerii *cis* se transformă adesea în izomerii *trans*, la încălzire sau sub influența unor catalizatori specifici. Această izomerizare are loc cu degajare de energie.

Transformarea inversă a izomerilor stabili în cei nestabili se poate realiza în multe cazuri prin absorbţie de energie radiantă (lumină).

Izomerie cis-trans la compuşii ciclici. Sînt posibili izomeri *cis-trans* şi atunci cînd molecula conţine, în locul unei duble legături, un ciclu saturat. Acesta împiedică libera rotaţie, întocmai ca şi dubla legătură, şi determină în moleculă un plan, de o parte şi de alta căruia sînt aşezaţi substituenţii. Sînt deci posibili şi aici izomeri *cis* şi *trans*, de ex. în cazul acidului ciclohexan-dicarboxilic:



Acizii *cis*- şi *trans*-ciclohexan-dicarboxilici

Compuşi cu triplă legătură. Teoria stereochimică clasică prevede că, în tripla legătură, cele două tetraedre ale carbonului sînt unite printr-o faţă, aşa că cei patru atomi ce compun molecula $aC{\equiv}Cb$ se află pe aceeaşi dreaptă, sînt coliniari. În consecinţă nu pot exista stereoizomeri.

Stereoizomeria celorlalte elemente. Nu numai atomii de carbon, ci şi atomii altor elemente pot da naştere, prin prezenţa lor în moleculă, unor izomeri sterici. Pentru chimia organică prezintă o deosebită importanţă stereochimia azotului. Compuşi optic activi au fost obţinuţi prin sinteză în clasa sărurilor cuaternare de amoniu, cu formula generală $[Nabcd]^+X^-$. Sulful, fosforul, arsenul, antimoniul şi, în mod excepţional, azotul pot forma compuşi optic activi cu numai trei substituenţi diferiţi legaţi de atomul central. Combinaţiile azotului conţinînd legături duble C=N sau N=N pot de asemenea da naştere la izomeri geometrici (exemple vor fi prezentate mai tîrziu).

În afară şi independent de metodele stereochimiei clasice, bazate pe separarea şi studiul stereoizomerilor, se folosesc în prezent, cu mult succes, pentru stabilirea configuraţiei moleculelor, metode fizice, de ex. cristalografia de raze X, difracţia electronilor şi diferite metode spectrale. Se utilizează, într-o măsură din ce în ce mai mare, stereoizomeri de diferite tipuri în cercetările pentru stabilirea mecanismelor de reacţie.

Amintim că metodele stereochimice sînt folosite, pe zi ce trece mai mult, în domeniul chimiei anorganice. Încă din epoca clasică au fost obţinuţi izomeri optici ai complecşilor de Co, Cr etc. cu structură octaedrică. Se cunosc de asemenea izomeri *cis-trans* ai complecşilor de Ni, Pd şi Pt, cu structură plan-pătratică, cum sînt de ex. complecşii nichelului cu metil-benzil-glioximă.

4. TEORIA ELECTRONICĂ A LEGĂTURILOR CHIMICE

Electronul este o particulă elementară, cu sarcina negativă —1 şi cu o masă de cca. 1800 ori mai mică decît masa atomului de hidrogen. Descoperirea electronului (J. J. Thomson, 1897) a deschis drumul cunoaşterii construcţiei interne a atomilor. Electronii sînt componente nelipsite ale tuturor atomilor. După Rutherford (1911) şi Bohr (1913), atomii se compun dintr-un nucleu, înconjurat de un număr de electroni în mişcare. În nucleu este concentrată toată sarcina pozitivă şi practic toată masa atomului. Volumul nucleului este extrem de mic în raport cu volumul atomului întreg; de asemenea şi volumul electronului. (Diametrul nucleului este de cca. 10 000 ori mai mic decît al atomului.) Nu se poate deci vorbi de o formă a atomilor, în sensul formei obiectelor macroscopice. Impenetrabilitatea şi compresibilitatea redusă a atomilor se datoresc cîmpului electric al electronilor exteriori, puternic respingător faţă de electronii altor atomi.

Nucleele atomilor diferitelor elemente se deosebesc prin numărul sarcinilor lor pozitive. Acest număr este egal cu numărul atomic al elementului (numărul său de ordine în sistemul periodic). Nucleul hidrogenului, numit *proton*, are o sarcină pozitivă, nucleul heliului două etc.

Tabela 2

Numărul electronilor din stratul exterior al elementelor grupelor principale

Numărul electronilor	1	2	3	4	5	6	7	8
Perioada 1	H	He						
Perioada 2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Perioada 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Perioada 4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Perioada 5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Perioada 6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Perioada 7	Fr	Ra						

În atomii neutri, numărul electronilor este egal cu numărul sarcinilor pozitive ale nucleului (v. tabela 2). Atomul neutru de hidrogen are deci un electron, atomul de heliu doi electroni etc. Electronii sînt orînduiţi în straturi, determinate de numerele cuantice principale, *n*. Primul strat, *K*, poate conţine maximum doi electroni. Acest strat este deci completat în heliu. Cei trei electroni ai litiului sînt orînduiţi în două straturi: doi electroni în stratul *K*, completat, şi un electron în stratul *L*. Fiecare din elementele care urmează după heliu în sistemul periodic se îmbogăţeşte cu cîte un electron în stratul exterior (*L*), pînă ce acest strat se completează cu opt electroni, în elementul neon. Elementul următor, sodiul, conţine 11 electroni, repartizaţi în trei straturi (cîte 2, 8 şi 1) etc. Stratul al treilea (*M*) se completează de asemenea cu opt electroni, în argon. Elementele ce urmează conţin straturi interioare de cîte 18 electroni, iar cele mai grele, de 32 electroni (v. tabela 3).

Proprietățile fizice periodice (de ex. spectrele atomice, volumele atomice etc.) și proprietățile chimice ale elementelor sînt determinate de electronii din stratul exterior al atomilor, numiți *electroni de valență*. Numărul acestora variază între 1 și 8, după cum se vede din alăturatele tabele. Apare clar că marea asemănare a proprietăților elementelor ce se întîlnesc, din loc în loc, în șirul elementelor orînduite după numerele lor atomice, se datorește revenirii periodice a aceluiași număr de electroni în stratul exterior.

Atomii elementelor tranziționale au de obicei doi electroni (rareori un electron) în straturile exterioare. La aceste elemente este în curs de completare stratul penultim, cu maximum 18 electroni. În anumite condiții pot funcționa, ca electroni de valență, și electroni din acest strat, pe lîngă electronii stratului exterior. Aceasta explică variația valenței ce se observă la aceste elemente.

Tabela 3

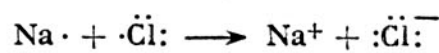
Configurațiile electronice ale gazelor inerte

Atom	Nr. atomic	Electroni în straturile: *K L M N O P*
Heliu	2	2
Neon	10	2 + 8
Argon	18	2 + 8 + 8
Kripton	36	2 + 8 + 18 + 8
Xenon	54	2 + 8 + 18 + 18 + 8
Radon	86	2 + 8 + 18 + 32 + 18 + 8

Pe baza acestei imagini, încă rudimentare și în mare măsură calitative a construcției învelișului electronic al atomilor, s-a dezvoltat, în al doilea și al treilea deceniu al secolului al XX-lea, așa-numita *teorie electronică a legăturilor chimice*. Această teorie, empirică prin natura ei, a înregistrat succese remarcabile în interpretarea fenomenelor chimiei organice și s-a dovedit o prețioasă extindere a teoriei structurii. Prin măsurători fizice s-a putut dovedi realitatea proceselor electronice prevăzute de această teorie.

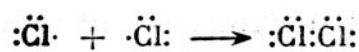
Teoria electronică pornește de la principiul că toate transformările chimice ale atomilor se pot explica prin modificarea straturilor lor exterioare de electroni. Inerția chimică a gazelor inerte dovedește extrema stabilitate a configurației de electroni a atomilor lor. Tendința atomilor celorlalte elemente de a se combina se datorește nestabilității configurației lor de electroni. Prin combinare chimică, atomii tind să își modifice stratul exterior de electroni în așa mod încît acesta să dobîndească configurație de gaz inert. Gazele inerte au opt electroni, în stratul lor exterior, cu excepția heliului care are numai doi electroni. *Octetul* de electroni reprezintă deci configurația de electroni cea mai stabilă pentru majoritatea elementelor. O excepție o formează hidrogenul, al cărui strat exterior este completat cu un *dublet* de electroni, ca în heliu.

Configuraţia de gaz inert poate fi atinsă pe două căi diferite. Una este *transferul de electroni*: atomii unuia dintre elemente pierd electroni ce sînt acceptaţi de atomii altui element. Se creează astfel o *electrovalenţă* (W. Kossel; G. N. Lewis, 1916):



Atomul care cedează electroni (unul, doi sau trei, rareori patru) devine un ion pozitiv (mono, bi, tri sau tetravalent); cel care primeşte electroni devine un ion negativ. În exemplul de mai sus, ionul de sodiu format are configuraţia neonului, iar ionul de clor, configuraţia argonului.

Cea de-a doua cale pentru atingerea configuraţiei de gaz inert este punerea în comun, *participarea a doi electroni*, cîte unul de la fiecare din atomii care dau naştere unei legături covalente (G. N. Lewis, 1916):

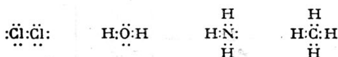


Atomii astfel uniţi printr-o *legătură covalentă* au şi ei un octet complet (sau un dublet în cazul hidrogenului, de ex. în H:H), căci perechea de electroni a covalenţei aparţine deopotrivă ambilor atomi pe care îi leagă. Aşadar, numai covalenţa este o legătură propriu-zisă; ionii ce iau naştere prin transfer de electroni îşi păstrează caracterul de particule independente, în conformitate cu realitatea experimentală.

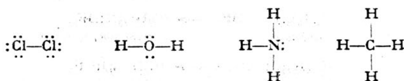
Realizarea unui octet de electroni (sau unui dublet, în cazul hidrogenului), prin acceptare, cedare sau participare de electroni, este, conform teoriei electronice, forţa motoare principală care determină combinarea atomilor între ei (I. Langmuir, 1919).

Simboluri. În formulele electronice, de felul celor de mai sus, se obişnuieşte să se noteze prin puncte numai electronii stratului exterior, electronii stratului de valenţă, al atomilor. Simbolul obişnuit al elementului (Cl, Na etc.) reprezintă deci nucleul atomului împreună cu electronii straturilor interioare, ce nu suferă nici o schimbare în reacţiile chimice.

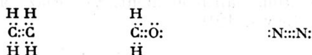
Legătura covalentă de doi electroni se reprezintă prin două puncte:



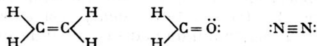
Această formulare corespunde liniuţei de valenţă din formulele clasice. De aceea se întrebuinţează de multe ori asemenea liniuţe pentru reprezentarea valenţei, de exemplu:



Legăturile duble sau triple se formează prin punerea în comun a două sau trei perechi de electroni şi se reprezintă astfel:

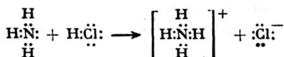


sau prin linii:

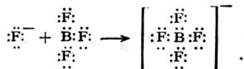


Atomii halogenilor, oxigenului, azotului etc. au, în combinaţiile lor covalente, octete complete, deşi nu toţi electronii din jurul lor sînt implicaţi în covalenţe. În formulele electronice se reprezintă şi perechile de *electroni neparticipanţi*, care joacă un rol important în multe reacţii ale compuşilor din această categorie. Fireşte, în formularea curentă electronii neparticipanţi pot fi neglijaţi, subînţelegîndu-se însă existenţa lor.

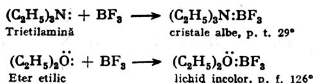
Legătura coordinativă. Sînt două căi posibile pentru formarea unei legături covalente: cea indicată mai sus, în care fiecare din cei doi atomi contribuie cu cîte un electron, şi o alta în care ambii electroni provin de la un singur atom. Acest atom „donor“ de electroni trebuie, fireşte, să posede o pereche de electroni neparticipanţi. Astfel, reacţia amoniacului cu un acid constă de fapt în legarea unui proton, cedat de acid, la electronii neparticipanţi ai azotului:



Donori de electroni sînt atomii de azot, oxigen etc. În mod asemănător cu sărurile de amoniu se formează şi alte *săruri oniu* (de ex. săruri de oxoniu, sulfoniu, fosfoniu, arsoniu şi iodoniu). Drept „acceptori“ de electroni pot funcţiona, în afară de proton, şi alţi atomi cu octet incomplet, cum sînt de ex. atomii elementelor din grupa III a sistemului periodic. Astfel, fluorura de bor dă cu ionul de fluor anionul acidului fluoroboric:



Legături de acest fel se pot forma şi între molecule neutre. Aşa se explică numeroşii compuşi stabili formaţi de halogenurile de bor, aluminiu şi galiu, cu diverse molecule conţinînd atomi donori de electroni, de exemplu:



Ionii metalelor tranziţionale au tendinţa de a forma legături de acest fel cu compuşi donori de electroni. În multe cazuri, ionul metalului îşi completează învelişul de electroni pînă la numărul de electroni al gazului inert următor din sistemul periodic. Ca exemplu vom menţiona un „amoniacat" al cobaltului trivalent:

$$Co^{3+} + 6\,NH_3 \longrightarrow [Co(:NH_3)_6]^{3+}$$

Ionul de cobalt, care posedă 24 electroni, îşi completează învelişul de electroni cu cei 12 electroni ai moleculelor de amoniac, ajungînd astfel la un total de 36 electroni ce corespunde configuraţiei kriptonului.

Teoria electronică oferă astfel o explicaţie generală pentru formarea combinaţiilor complexe sau coordinative. De aceea, legătura formată prin donarea unilaterală a doi electroni de către acelaşi atom se numeşte *legătură coordinativă* (sau *legătură dipolară* după Ingold).

Legătura coordinativă nu se deosebeşte fizic de o legătură covalentă obişnuită. Se poate dovedi, prin diferite metode fizice ce vor fi expuse în alt loc, că în ionii complecşi, cum sînt ionul de amoniu sau ionul fluoroboric, cele patru legături N—H, respectiv B—F, sînt identice între ele (sînt de aceeaşi lungime şi repartizate uniform tetraedric în spaţiu).

La formarea unei legături coordinative, atomul donor de electroni nu mai posedă exclusiv cei doi electroni şi el dobîndeşte deci o sarcină pozitivă; de asemenea, atomul acceptor de electroni posedă acum un exces de electroni faţă de sarcina sa nucleară, aşa că el dobîndeşte o sarcină („formală") negativă. Dacă se admite, în primă aproximaţie, că electronii noii legături se repartizează deopotrivă între cei doi atomi legaţi, primul atom capătă o sarcină pozitivă, iar al doilea, o sarcină negativă întreagă, de ex. în cazul combinaţiei dintre o amină terţiară şi fluorura de bor:

$$R_3\overset{+}{N}—\overset{-}{B}F_3 \qquad\qquad R_3N\rightarrow BF_3$$

O asemenea legătură coordinativă sau dipolară poate fi privită ca un fel de dublă legătură, compusă dintr-o legătură de doi electroni normală şi o electrovalenţă (o pereche de ioni) intramoleculară. De aceea, o astfel de legătură este numită uneori „legătură semiionică". Un alt mod de formulare constă în folosirea unei săgeţi, îndreptată de la atomul donor spre cel acceptor de electroni.

Dacă unul din participanţii la legătura coordinativă este un ion, ca la formarea ionilor complecşi NH_4^+ sau BF_4^-, cele patru legături N—H, respectiv B—F sînt polarizate într-o egală măsură, iar sarcina (întreagă) a ionului se repartizează asupra complexului întreg (aşa cum se arată în formulele de mai sus ale acestor ioni complecşi).

Numărul maxim de legături covalente. Proprietăţile chimice ale unui atom sînt determinate de numărul electronilor săi de valenţă. Cunoscîndu-se configuraţia electronică a unui atom se poate prevedea, de multe ori, valenţa sa. În cazul atomilor care dau naştere unor ioni cu configuraţie de gaz inert, *electrovalenţa* se poate uşor deduce cu ajutorul regulii octetului; ea este egală cu

numărul de electroni ce trebuie eliminaţi sau acceptaţi de către atom spre a realiza o configuraţie cu opt electroni exteriori.

Regula aceasta nu se aplică în cazul majorităţii elementelor tranziţionale. Acestea nu formează anioni monoatomici, iar cationii la care dau naştere nu au în general configuraţie de gaz inert.

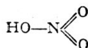
Covalenţa este de asemenea determinată de configuraţia electronică a atomilor. Cum însă, potrivit celor arătate mai sus, legătura covalentă este de aceeaşi natură cu legătura coordinativă, numărul maxim de legături pe care le poate forma un atom nu poate fi prevăzut pe baza unei reguli simple.

Examinîndu-se întregul material al chimiei, s-a ajuns la următoarea generalizare, cunoscută sub numele de *regula covalenţei maxime*: hidrogenul poate forma o singură covalenţă (doi electroni participanţi); elementele din perioada 2, de la litiu la fluor, pot forma maximum patru covalenţe (opt electroni participanţi); la elementele din perioada 3 (Na pînă la Cl) şi perioada 4 (K pînă la Br), numărul maxim posibil de covalenţe este şase (12 electroni participanţi), iar atomii cu număr atomic mai mare pot dezvolta maximum opt covalenţe (16 electroni participanţi).

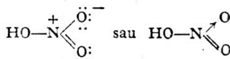
După cum se vede, regula octetului se aplică riguros numai la elementele din perioada 2: borul, carbonul, azotul şi oxigenul nu pot grupa mai mult decît opt electroni în stratul lor de valenţă. O formulă (cum este de ex. aceea de la p. 15), în care azotul apare pentacovalent, este incorectă; în sărurile de amoniu, atomul de azot este tetracovalent, dar el mai are şi o sarcină ionică pozitivă.

În foarte multe din combinaţiile lor, atomii nu ating covalenţa maximă prevăzută de regula de mai sus. Astfel, în multe din combinaţiile sale azotul este numai tricovalent, iar oxigenul numai bicovalent (dar se cunosc compuşi tricovalenţi ai acestui element din urmă).

Formula veche a acidului azotic (I) nu este corectă, fiindcă azotul nu poate avea o configuraţie de zece electroni. Conform teoriei electronice, formula acidului azotic este II, în care, după cum se vede, numai unul dintre atomii de oxigen este dublu legat, iar celălalt atom de oxigen este unit cu atomul de azot printr-o legătură coordinativă sau dipolară. În formulele electronice ale compuşilor cu asemenea legături se notează uneori sarcinile electrice formale:

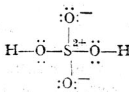


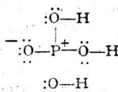
I



II

Elementele mai grele, cum sînt sulful şi fosforul, pot atinge covalenţa maximă în unele combinaţii ale lor (de ex. în SF_6, $[PF_6]^-$ etc.). În multe combinaţii, aceste elemente dezvoltă însă un număr de covalenţe mai mic. Printr-o extindere (arbitrară) a regulii octetului, combinaţiile oxigenate ale acestor elemente mai grele se formulează adesea în conformitate cu această regulă, de exemplu:





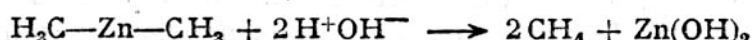
Valabilitatea formulelor de acest fel va fi discutată în alt loc (v. cap. „Combinații organice ale sulfului").

Regula octetului și a covalenței maxime, deși empirice, au folosit chimiei prin ajutorul mare pe care l-au dat la sistematizarea materialului. O explicație mai riguroasă a fenomenului nu este însă posibilă decît pe baza teoriei cuantice.

Polaritatea legăturii covalente. Efectul inductiv. Numai în moleculele compuse din doi atomi identici, de ex. în Cl—Cl sau în moleculele simetrice ca $H_3C—CH_3$ sau HO—OH, perechea de electroni a covalenței este uniform distribuită între cele două nuclee. Cînd atomii legați prin covalență sînt diferiți, de ex. în $H_3C—Cl$ sau $H_3C—OH$, electronii sînt parțial deplasați înspre unul dintre atomi. În primul caz, legătura covalentă este *nepolară*, în cel de-al doilea, *polară*. Polaritatea moleculei se reprezintă, în formule, prin semnele $\delta+$ și $\delta-$ sau prin săgeți drepte:

Polaritatea unei legături, într-o moleculă organică, se manifestă între altele prin modul cum decurg reacțiile chimice, de ex. hidroliza unui compus halogenat:

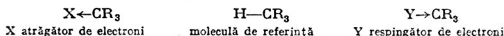
Atomul din molecula compusului inițial, care se unește cu ionul de hidrogen, trebuie să aibă polaritate negativă, iar cel care se unește cu ionul hidroxil, polaritate pozitivă. Reacția inversă, care ar duce la produșii de reacție CH_4 și HOCl, nu a fost observată niciodată. În schimb, dimetil-zincul reacționează cu apa dînd metan și hidroxid de zinc:



În acest caz grupa metil are polaritate negativă și metalul pozitivă.

Polaritatea legăturii se poate evalua cu ajutorul momentului electric al moleculei (v. p. 101).

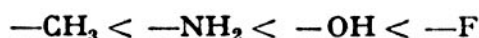
O deplasare de electroni de felul celei descrise mai sus se numește *efect inductiv* (efect *I*) (G. N. Lewis, R. Robinson, C. K. Ingold, 1923—1933). Sensul efectului inductiv se apreciază în raport cu polarizarea produsă de atomul de hidrogen legat covalent. Se disting atomi sau grupe de atomi *atrăgători de electroni*, adică mai atrăgători decît atomul de hidrogen (efect $-I$), și atomi sau grupe de atomi *respingători de electroni*, adică mai puțin atrăgători decît atomul de hidrogen (efect $+I$):



Elementele ai căror atomi sînt atrăgători de electroni se numesc elemente *electronegative*.

Mărimea relativă a efectului atrăgător de electroni a diferitelor elemente poate fi evaluată din considerații electrostatice simple și din locul elementelor în sistemul periodic. Astfel, elementele din *aceeași perioadă* produc un efect $-I$ cu atît mai mare, cu cît numărul lor atomic este mai mare. (Nucleul elementului cu număr atomic mai mare, avînd sarcina pozitivă mai mare, atrage elec-

tronii mai puternic.) Dacă se înlocuieşte X, în prima formulă de mai sus, prin una din următoarele grupe, efectul —*I* va creşte în ordinea:



$$—CH_3 < —NH_2 < —OH < —F$$

Elementele din *aceeaşi grupă* a sistemului periodic determină un efect —*I* cu atît mai puternic cu cît numărul lor atomic este mai mic. (În cazul acesta, distanţa dintre nucleu şi electronii de valenţă creşte cu numărul atomic, iar între nucleu şi electronii de valenţă există mai multe straturi interioare de electroni, care „ecranează" atracţia exercitată de nucleu asupra electronilor exteriori.) Deci, la elementele din grupa VII a sistemului periodic, efectul —*I* va scădea în ordinea:

$$—F > —Cl > —Br > —I$$

Este uşor de văzut că, dintre toate elementele, fluorul este cel mai puternic atrăgător de electroni; după el urmează oxigenul. Asemenea comparaţii sînt valabile numai între atomi sau grupe de atomi fără sarcină ionică sau cu sarcină egală. Grupele cu sarcină ionică pozitivă (de ex. $—\overset{+}{N}H_3$) sînt, fireşte, mult mai puternic atrăgătoare de electroni decît grupe analoage fără sarcină (de ex. decît grupa $—NH_2$). Sarcina ionică negativă determină un efect +*I*, de ex. la grupa $—O^-$ (a se compara cu grupa —OH care are un efect —*I* puternic). Grupele alchil ($CH_3—$, $CH_3CH_2—$ etc.) au efecte +*I*.

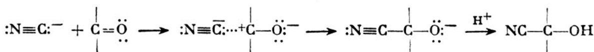
Efectul inductiv se transmite prin legăturile C—C ale unei catene de carbon, slăbind în intensitate cu cît depărtarea de grupa atrăgătoare de electroni este mai mare:

$$Cl \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_3$$

Practic, efectul inductiv nu se mai manifestă dincolo de al treilea sau al patrulea atom de carbon (în catene saturate).

Deplasări de electroni în legături multiple. Efectul de conjugare. În molecule care conţin legături duble sau triple este posibilă (în afară de efectul inductiv) şi o deplasare de electroni de un alt tip: una din perechile de electroni care compun dubla legătură se deplasează astfel încît să aparţină în întregime unuia dintre atomi. Acesta dobîndeşte un octet complet şi o sarcină negativă, iar celălalt atom (căruia îi rămîn şase electroni, un „sextet") are acum o sarcină pozitivă:

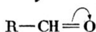
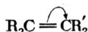
O asemenea *deplasare de electroni* (efect *E*) se produce în cursul unei reacţii chimice, sub influenţa directă a reactantului, de ex. în reacţia dintre o aldehidă şi acidul cianhidric:



Ionul cian se leagă covalent prin perechea de electroni de la atomul de carbon purtînd sarcina negativă. Această pereche de electroni împlineşte golul de electroni de la atomul de carbon cu sextet, provenit din grupa C=O a aldehidei. Se înţelege astfel pentru ce ionul NC^- nu se leagă cumva de atomul de oxigen al acestei grupe, sau nu se leagă prin intermediul atomului său de azot.

Deplasarea de electroni descrisă mai sus se produce numai sub influenţa, „la cererea", reactantului, în timpul scurt cît durează reacţia chimică între moleculele ce se ciocnesc (deplasare de electroni dinamică, E_d, sau efect electromer).

Numeroase fapte dovedesc că în moleculele cu duble legături poate exista şi o *deplasare de electroni statică* sau permanentă (efect E_s). Electronii dublei legături sînt deplasaţi *parţial* chiar atunci cînd molecula nu este influenţată de un reactant străin. Reactantul poate amplifica deplasarea de electroni care există şi în absenţa sa. Deplasarea de electroni se reprezintă de obicei prin săgeţi curbe:

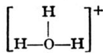
Deplasările de electroni de acest fel sînt mai pronunţate în sistemele conţinînd două sau mai multe duble legături, orînduite în modul indicat în formula de mai sus (duble legături conjugate). De aceea, această deplasare de electroni se numeşte *efect de conjugare* (sau *efect mezomer*, p. 72). Deplasările de electroni prin efecte inductive şi prin efecte de conjugare sînt de mare importanţă pentru înţelegerea comportării chimice a substanţelor organice, după cum se va vedea din cele ce urmează.

Caracterul specific al compuşilor organici. Proprietăţile hidrocarburilor, mult deosebite de ale hidrurilor altor elemente, pot fi în parte înţelese prin prisma teoriei electronice.

În primul rînd trebuie accentuat caracterul particular al hidrogenului. Ionul pozitiv de hidrogen, *protonul*, este un simplu nucleu fără electroni. Ionii pozitivi ai celorlalte elemente mai posedă un înveliş de electroni şi au, din cauza aceasta, un volum incomparabil mai mare decît protonul. În proton, sarcina pozitivă mare este concentrată într-un volum extrem de mic. Din cauza aceasta, protonul se poate apropia mai mult decît oricare alt ion pozitiv de învelişul de electroni al unui ion negativ, în care poate pătrunde formînd astfel o legătură covalentă. Acestui fapt îi este datorită marea tendinţă a hidrogenului de a se lega covalent.

Protonul nu apare *liber* în nici un fenomen chimic. Energia de ionizare a atomului de hidrogen (energia pentru a separa protonul de electronul său) este atît de mare, încît nici o reacţie chimică nu degajă o energie suficientă pentru a libera un proton. (Prin măsurători fizice s-a găsit că energia de ionizare este de 13,5 electron-volţi = 312 kcal/mol; energia de ionizare a metalelor este mult mai mică: la sodiu numai 5,4 eV.) Hidrogenul are, pe de altă parte, şi o slabă afinitate pentru electroni (energia ce se degajă cînd un atom se combină cu un electron pentru a forma un ion negativ: 0,7 eV la H; 3,8 eV la Cl). Aşa se explică formarea ionului de hidrură, cu stratul *K* completat, care apare în hidrurile metalice (de ex. în $Li^+:H^-$).

În *toate* celelalte combinaţii ale sale, hidrogenul este legat covalent. Ionul numit de obicei „ion de hidrogen", din soluţiile apoase, este în realitate combinaţia coordinativă formată dintr-un proton şi o moleculă de apă, *ionul de hidroniu:*



Datorită comportării acestui ion complex, în timpul electrolizei, hidrogenul era considerat înainte ca un element electropozitiv. Proprietăţile hidrogenului sînt însă mai degrabă acelea ale unui element foarte slab electronegativ; atunci cînd este legat covalent, hidrogenul se aseamănă mai mult cu halogenii decît cu metalele.

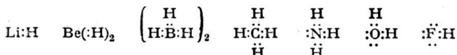
Carbonul, ca şi hidrogenul, are o tendinţă extrem de redusă de a forma ioni şi, în schimb, o tendinţă foarte mare de a forma covalenţe.

Ionul C^{4+} nu a fost observat pînă azi şi probabil nu poate exista în combinaţii chimice. Acest ion ar avea numai cei doi electroni ai stratului *K*, dar volumul său ar fi mult mai mic decît al atomului de heliu, fiindcă electronii sînt atraşi mai tare de sarcina mult mai mare a nucleului de carbon. Volumul mic şi sarcina mare a ionului C^{4+} favorizează, la fel ca în cazul hidrogenului, formarea de covalenţe.

Ionul C^{4-} se întîlneşte numai în două carburi metalice (CBe_2 şi C_3Al_4) care există numai în stare solidă. Acestea reacţionează energic cu apa dînd CH_4 (şi HO^-). Ionul C^{4-} are deci o mare tendinţă de combinare cu protoni.

Cei patru ioni negativi ai elementelor din perioada 2 au o afinitate pentru protoni descrescînd în ordinea: C^{4-}, N^{3-}, O^{2-}, F^-. Fluorul, în HF, se desparte uşor de proton; HF este un acid relativ tare. Apa este un acid slab, iar NH_3 este un acid încă şi mai slab. Carbonul în CH_4 (şi în alte hidrocarburi saturate) nu are nici o tendinţă de a ceda un proton.

Următorul şir de formule reprezintă hidrurile elementelor din perioada 2:



Considerînd întîi cele patru hidruri din partea dreaptă, se remarcă enorma creştere a acidităţii de la CH_4 la HF. În teoria electronică, aceasta se explică prin faptul că aceste hidruri sînt izoelectronice (moleculele lor conţin acelaşi număr de electroni, anume cîte 10, întocmai ca neonul), în timp ce sarcina nucleară a atomului central creşte de la +6 la carbon, la +9 la fluor. Nucleul atomului central atrage cu atît mai tare electronii săi şi respinge cu atît mai tare protonii cu cît sarcina sa pozitivă este mai mare.

La cele trei hidruri din stînga şirului de mai sus, sarcina nucleară nu mai este suficientă pentru realizarea configuraţiei neonului (borul formează însă ionul de borohidrură, BH_4^-, cu configuraţia neonului; acesta ia naştere din BH_3 şi :H^- şi conţine deci o legătură coordinativă). În hidrurile de litiu şi de beriliu, atracţia nucleului metalic asupra electronilor este atît de slabă, încît electronii rămîn ataşaţi de hidrogen, sub formă de ioni de hidrură. Aşadar, în hidrurile elementelor marginale ale perioadei 2, polaritatea legăturii este *mare* dar *de semn opus*:

Polaritatea este mai mică la hidrurile din grupele VI şi II, încă mai mică la hidrurile grupelor V şi III, şi practic nulă la metan (şi la celelalte hidrocarburi). Neutralitatea electrică totală a hidrocarburilor este deci o consecinţă a poziţiei centrale a carbonului în perioada 2. Lipsa de polaritate (sau mai exact polaritatea foarte mică) a legăturii C—H este cauza principală a reactivităţii extrem de mici a hidrocarburilor, în comparaţie cu a celorlalte hidruri.

Lipsa de polaritate a legăturilor carbonului (împreună cu volumul mic al ionului său pozitiv) explică şi extraordinara tendinţă a atomilor acestui element de a se lega între ei.

În sfîrşit, lipsa electronilor neparticipanţi explică incapacitatea hidrocarburilor de a funcţiona ca donori de electroni, adică lipsa lor de bazicitate. Pe de altă parte, faptul că, în toate combinaţiile sale saturate, atomul de carbon funcţionează cu covalenţa sa maximă 4, explică incapacitatea hidrocarburilor de a forma combinaţii coordinative, în calitate de acceptori de electroni. Siliciul, deşi tetracovalent în majoritatea combinaţiilor sale, poate forma combinaţii coordinative în care este hexacovalent (de ex. SiF_6^{2-}). Aceasta explică reactivitatea extrem de mare a silanilor, în comparaţie cu a hidrocarburilor, de exemplu faţă de apă:

5. TEORIA CUANTICĂ A LEGĂTURILOR CHIMICE

Proprietăţile moleculelor şi transformările lor chimice sînt determinate de structura lor. La rîndul ei, structura moleculelor este rezultatul interacţiunilor reciproce dintre atomi, adică a *legăturilor chimice* dintre ei. Orice

teorie generală a chimiei este deci, în primul rînd, o teorie a legăturilor chimice bazată pe proprietăţile atomilor.

Teoria clasică a structurii, împreună cu stereochimia care o completează, ne arată metoda pentru stabilirea relaţiilor geometrice dintre atomi în molecule. Prin aceasta ea a făcut posibilă sistematizarea imensului material al chimiei, constituind astfel o etapă indispensabilă în dezvoltarea ulterioară. Mai tîrziu, teoria electronică a dovedit cantitativ şi exact natura electrostatică a electrovalenţei. Prevederea acestei teorii, cu privire la legătura covalentă prin doi electroni (deşi s-a dovedit ulterior corectă) este însă prea schematică şi rudimentară spre a permite o tratare cantitativă. S-a recunoscut, cu timpul, că legătura covalentă este o interacţiune a atomilor prin intermediul electronilor, unică în felul ei, fără analogie în fizica clasică macroscopică. Mecanicii cuantice îi revine meritul de a fi deschis drumul cunoaşterii cantitative a fenomenului fizic al covalenţei.

Modelul atomic al teoriei cuantice vechi. Din faptul că atomii au spectre de linii, adică absorb şi emit numai lumină de frecvenţe anumite, rezultă că, în atomi, sînt posibile numai anumite *niveluri de energie*; stări cu energie intermediară nu pot exista. Cînd trece de la un nivel inferior la unul superior, atomul absoarbe energie; cînd are loc transformarea inversă, atomul emite energie. Fiecare linie din spectru corespunde unei *tranziţii* de la un nivel de energie la altul. Diferenţa de energie, ΔE, dintre cele două niveluri de energie ale tranziţiei este proporţională cu frecvenţa, ν, emisă sau absorbită, conform relaţiei lui Einstein (în care h, constanta lui Planck $= 6{,}626 \cdot 10^{-27}$ erg · s):

$$\Delta E = h\nu \qquad (1)$$

Din frecvenţele spectrului se pot deci calcula energiile diferitelor niveluri, în raport cu nivelul cel mai scăzut, numit starea fundamentală a atomului.

Modelul atomului de hidrogen al lui N. Bohr (1913) constituie prima încercare de a reprezenta cantitativ construcţia şi mecanismul intern al unui atom, în aşa mod încît acest model să dea socoteală de toate faptele experimentale, în special de frecvenţele liniilor spectrale emise. Atomul de hidrogen este imaginat ca un sistem solar în miniatură, în care soarele este reprezentat printr-un proton, cu sarcina elementară $+e$, iar planeta printr-un electron, cu sarcina elementară $-e$, rotindu-se în jurul protonului pe o orbită circulară cu raza r. Conform legii lui Coulomb, între cele două particule se dezvoltă forţa de atracţie e^2/r^2. Electronul este menţinut în echilibru, în mişcarea sa pe orbită, de forţa centrifugă, mv^2/r, care trebuie să fie egală cu forţa de atracţie dintre particule, deci:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \qquad (2)$$

(în această ecuaţie m este masa electronului şi v viteza sa). Momentul cantităţii de mişcare al electronului este mvr sau, raportat la orbita circulară întreagă, $2\pi mvr$.

Un asemenea sistem, comportînd o sarcină electrică în mişcare în cîmpul altei sarcini, ar trebui conform legilor electrodinamicii clasice să emită radiaţie, deci să piardă continuu energie. Din cauza aceasta, orbita electronului ar trebui să aibă forma unei spirale, iar după scurtă vreme, electronul ar trebui să cadă pe proton. Pentru a ocoli această dificultate, Bohr a postulat că mişcarea electronului are loc fără radiaţie pe anumite orbite, pentru care se respectă următoarea condiţie cuantică:

$$2\pi mvr = nh \quad \text{sau} \quad mvr = \frac{nh}{2\pi} \tag{3}$$

În această ecuaţie, n sau *numărul cuantic* este un număr întreg din şirul începînd cu unitatea: 1, 2, 3, ... Conform ecuaţiei 3, momentul cantităţii de mişcare orbitale al electronului nu poate avea decît valorile unui multiplu n al aşa-numitului impuls elementar $h/2\pi$. Din ecuaţia 3 (ridicată la pătrat şi) combinată cu 2 se obţin valorile permise ale razei atomului de hidrogen:

$$r_n = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2} \tag{4}$$

Înlocuind n cu 1, 2, 3, . . ., se obţin razele r_1, r_2, r_3, . . . ale orbitelor cuantice pe care se poate mişca electronul. Raza orbitei stării fundamentale, r_1, este 0,53 Å, iar razele celorlalte orbite se află, faţă de aceasta, în raportul $r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 4 : 9 = 1 : 2^2 : 3^2$. Fiecare din orbite corespunde unui nivel de energie, cu atît mai ridicat cu cît raza ei este mai mare. O tranziţie între [illegible] pe o orbită cu rază mai mare are loc numai atunci cînd atomul absoarbe o cuantă de energie radiantă corespunzînd exact, conform ecuaţiei 1, diferenţei de energie, ΔE, dintre cele două orbite. La revenire pe orbita iniţială, electronul emite o cuantă de energie egală cu cea absorbită.

Pe baza modelului lui Bohr, pornindu-se numai de la cîteva constante naturale fundamentale, se pot calcula, prin aplicarea unor principii mecanice simple (ce e drept îngrădite cuantic), energiile orbitelor atomului de hidrogen şi lungimile de undă ale spectrului său. Valorile obţinute coincid cu o uimitoare exactitate cu cele măsurate experimental. Totuşi, cu toate perfecţionările sale ulterioare, modelul atomic al lui Bohr nu a putut fi extins la atomii cu mai mulţi electroni. De asemenea nu a putut fi aplicat la reprezentarea cantitativă a covalenţei.

Principiul mecanicii cuantice. Este ştiut că, la emisie şi absorbţie, lumina are comportare de particule sau cuante de lumină (fotoni), iar la propagarea în spaţiu, de unde. Cunoştinţele noastre despre particule şi unde decurg din experienţe macroscopice, efectuate asupra unor porţiuni mari de materie. Comportarea acestora este diferită de aceea a particulelor elementare.

Conform mecanicii ondulatorii, particulele elementare, de ex. electronii, protonii etc., au deopotrivă caracter de particule şi de unde. Acest caracter dublu de particulă şi undă este exprimat prin următoarea ecuaţie de echiva-

lență (L. de Broglie, 1924), în care λ este lungimea de undă corespunzînd unei particule cu masa m și viteza v:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{5}$$

La particule cu masă mare, lungimea de undă λ devine imperceptibil de mică; de aceea, mecanica ondulatorie este fără importanță pentru comportarea corpurilor macroscopice. Electronii în mișcare rapidă au însă, în afară de cunoscutele proprietăți inerente unor particule, și pe acelea ale unor unde, de ex. ei suferă interferențe cînd străbat prin materie. Primele interferențe electronice au fost observate la raze catodice străbătînd cristale de nichel (1927). Importanță practică au însă mai ales interferențele electronilor la trecerea prin gaze (v. p. 83).

Ca o consecință logică a celor de mai sus, s-a încercat să se explice comportarea electronilor din atomi prin caracterul lor de unde. O comparație cu undele macroscopice, în sisteme mecanice, poate fi de oarecare utilitate. Se știe că undele produse pe suprafața unui lac sau undele sonore în aer se propagă cu amplitudine descrescîndă. Într-un sistem limitat, pot însă lua naștere *unde staționare*, cu forme și frecvențe determinate de caracteristicile sistemului. Asemenea unde pot fi produse de ex. într-o coardă de vioară frecată cu arcușul, pe o suprafață circulară de mercur, al cărei centru este atins de coada unui diapazon ce vibrează, sau într-un tub de orgă, în care se mișcă aerul. În toate aceste cazuri iau naștere unde staționare, prin întîlnirea a cîte două unde, cu frecvențe și amplitudini egale, reflectate de marginile sistemului.

Într-un asemenea sistem (de ex. într-o coardă întinsă, fixată la capete, sau într-un tub de orgă) se pot produce numai vibrații ale căror lungimi de undă, λ_n, depind de lungimea sistemului l, conform relației:

$$n\lambda_n = 2l \tag{6}$$

în care n este un număr întreg din șirul $n = 1, 2, 3, ...$ Vibrația fundamentală ($n = 1$) și armonicile superioare ($n = 2, 3, 4, ...$) se deosebesc prin numărul ventrurilor și al nodurilor, numărul nodurilor unei vibrații de ordinul n fiind $n - 1$ (fig. 6).

Existența unor unde electronice staționare în atom este sugerată de faptul că electronul, potrivit modelului lui Bohr, se poate mișca numai pe anumite orbite (corespunzînd ventrurilor) și este absent, datorită unui fenomen de interferență, din alte regiuni (corespunzînd nodurilor). După teoria generală a mișcării ondulatorii sînt posibile sau „permise“ numai orbite egale cu un multiplu de număr întreg al lungimii de undă caracteristică sau *proprie* a sistemului vibratoriu:

$$2\pi r = n\lambda \qquad (n = 1, 2, 3, ...) \tag{7}$$

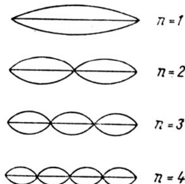


Fig. 6. Unde staționare într-o coardă întinsă.

lungimea de undă, λ, din această ecuaţie, fiind aceea determinată prin ecuaţia 5 a lui de Broglie. Introducînd valoarea lui λ din ec. 5 în 7, se ajunge la condiţia 3 postulată dar nedovedită a lui Bohr şi care astfel apare ca o consecinţă naturală a mişcării ondulatorii a electronului.

Undele staţionare electronice din atomi sînt însă incomparabil mai complicate decît vibraţiile unei coarde, între altele din cauză că sînt tridimensionale. Pentru definirea unei astfel de unde sînt necesare trei numere cuantice.

Ecuaţia de undă. Unda tridimensională într-un atom compus dintr-un proton şi un electron poate fi reprezentată (după E. Schrödinger, 1926) printr-o *ecuaţie de undă:*

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-V)\,\psi=0 \tag{8}$$

În această ecuaţie, *funcţia de undă* ψ este amplitudinea undei electronice pentru orice punct al spaţiului cu coordonatele x, y, z; E este energia totală, iar V energia potenţială ($V=-e^2/r$) a sistemului. Ecuaţia lui Schrödinger stabileşte o relaţie între energia E a electronului şi funcţia de undă ψ, care defineşte starea electronului în atom. Mărimea ψ^2 reprezintă probabilitatea ca electronul să fie întîlnit într-un anumit punct, în cursul mişcărilor sale; mărimea ψ^2 este deci o măsură a densităţii electronice (v. mai departe) într-un anumit punct.

Ecuaţia lui Schrödinger are proprietatea remarcabilă de a nu putea fi integrată, decît numai pentru anumite valori definite ale energiei totale, E, numite *valori proprii*. Acestea decurg deci ca o condiţie matematică şi indică existenţa unor stări energetice discrete (fără trecere continuă între ele) în atom.

Prin integrarea ecuaţiei de undă a atomului de hidrogen pentru diverse valori E_n ale energiei ($n=1, 2, 3 ...$), se obţin una sau mai multe ecuaţii reprezentînd pe ψ ca o funcţie a coordonatelor. Aceste ecuaţii se numesc *funcţii de undă orbitale* sau *funcţii proprii* sau numai *orbitali*.

Pentru $n=1$:

$$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\,e^{-r/a} \tag{9}$$

Pentru $n=2$:

$$\psi_{2s}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}\left(2-\frac{r}{a}\right)e^{-r/2a} \tag{10}$$

$$\psi_{2p}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}}\,r\,e^{-r/2a}\cos\theta \tag{11}$$

$$\psi_{2p}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}}\,r\,e^{-r/2a}\sin\theta\cdot\cos\varphi \tag{12}$$

$$\psi_{2p}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi a^5}}\,r\,e^{-r/2a}\sin\theta\cdot\sin\varphi \tag{13}$$

În aceste ecuații (obținute prin integrarea unei forme puțin diferite a ec. 8, în care apar coordonate polare în locul coordonatelor rectangulare), r este distanța de la electron la nucleu, θ și φ sînt unghiuri definind poziția în spațiu a dreptei ce unește electronul cu nucleul, iar e este baza logaritmilor naturali. Mărimea a, în ecuațiile de mai sus, este egală cu raza orbitei stării fundamentale în modelul lui Bohr (= 0,53 Å). Din ecuații rezultă însă că electronul nu este limitat la distanța a (respectiv $4a$ pentru $n = 2$) de nucleu, dar că el se găsește în majoritatea timpului într-o regiune din jurul acestei distanțe, care este acea valoare a lui r pentru care funcția de distribuție radială are cea mai mare valoare. Probabilitatea ca electronul să fie găsit dincolo de această regiune este mică și descrește mult cu distanța. Nici viteza electronului nu este constantă; ea variază, ca și distanța, în jurul unei valori medii ce coincide cu viteza electronului în atomul lui Bohr.

Fiecare dintre ecuațiile 9—13 reprezintă cîte o stare posibilă a atomului de hidrogen. Sînt deci posibile mai multe stări discrete care se deosebesc prin modul cum variază ψ de la un punct la altul în spațiul din jurul atomului. Pentru fiecare valoare n, există n^2 stări ψ sau orbitali. În cazul atomului de hidrogen, orbitalii cu același n au aceeași energie (corespund aceluiași nivel de energie), dar ei se deosebesc prin distribuția lor în spațiu. După cum se vede din ecuații, unghiurile θ și φ nu apar în orbitalul cu $n = 1$ și într-unul din orbitalii cu $n = 2$. În acești orbitali, numiți *orbitali s*, valoarea funcției ψ depinde numai de distanța r a electronului de nucleu și este independentă de direcția în spațiu a dreptei care îi unește. Pentru $n = 1$ este posibil un singur orbital (1s), reprezentat prin ecuația 9. Pentru $n = 2$ sînt posibili $2^2 = 4$ orbitali. Unul dintre ei este un orbital s (orbitalul 2s); ceilalți trei, numiți orbitali 2p, se deosebesc prin simetria lor spațială în modul indicat mai departe. Pentru $n = 3$, integrarea ecuației de undă arată existența a $3^2 = 9$ orbitali, care se deosebesc prin simetria lor spațială și se notează cu 3s (1 orbital), 3p (3 orbitali) și 3d (5 orbitali). Pentru valori mai mari ale lui n sînt posibile și alte tipuri de orbitali, care se notează cu literele f și g.

Semnificația fizică a acestor ecuații este aproximativ următoarea. În atomul de hidrogen, în starea fundamentală (1s), electronul se mișcă în jurul nucleului, cu viteză mare, v, așa încît el se află în majoritatea timpului într-o regiune sferică, situată la distanța medie aproximativă a, de nucleu. Într-o perioadă de timp destul de lungă pentru a permite un număr mare de circuite ale electronului în jurul atomului, nucleul poate fi considerat ca fiind înconjurat de o sferă de electricitate negativă, *un nor electronic*. Statuarea că valoarea funcției ψ^2 este o măsură a probabilității ca electronul să fie întîlnit într-un anumit punct al spațiului, poate fi înțeleasă astfel: valoarea ψ^2 este proporțională cu numărul ce indică de cîte ori electronul revine în punctul considerat, într-un interval de timp destul de lung. La același rezultat s-ar ajunge dacă s-ar considera că sarcina electronului este astfel difuzată în spațiu, încît acea fracție mică a sarcinii, prezentă într-un volum mic dV din jurul unui punct, este egală cu valoarea ψ^2 în acel punct înmulțită cu dV.

În starea electronică corespunzînd numărului cuantic $n = 1$ sau în orbitalul 1s, densitatea electronică maximă se găsește pe o sferă, cu raza de aprox. 0,53 Å. Cei patru orbitali cu $n = 2$ au fiecare cîte o suprafață nodală. Orbi-

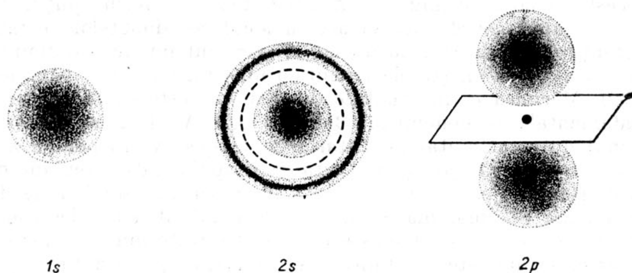


Fig. 7. Densități electronice în stările 1*s*, 2*s* și 2*p*.

talul 2*s* cu simetrie sferică are o suprafață nodală de asemenea sferică, ce delimitează regiunea de densitate maximă 2*s* de regiunea 1*s*. La orbitalii 2*p*, densitatea electronică este maximă în două regiuni sferice, cu aspectul aproximativ al cifrei 8, situate de o parte și de alta a nucleului atomului. Cei doi lobi ai orbitalului *p* sînt separați de planul nodal ce trece prin nucleu și în care densitatea electronică este zero (fig. 7).

Din ecuațiile 11—13 reiese că orbitalii 2*p* sînt orientați în spațiu, în sensul celor trei axe de coordonate, distingîndu-se astfel orbitali p_x, p_y și p_z (fig. 8; orbitalii *s* și *p* din fig. 8 trebuie imaginați suprapuși sau mai exact întrepătrunși, nucleul atomului fiind situat în originea coordonatelor).

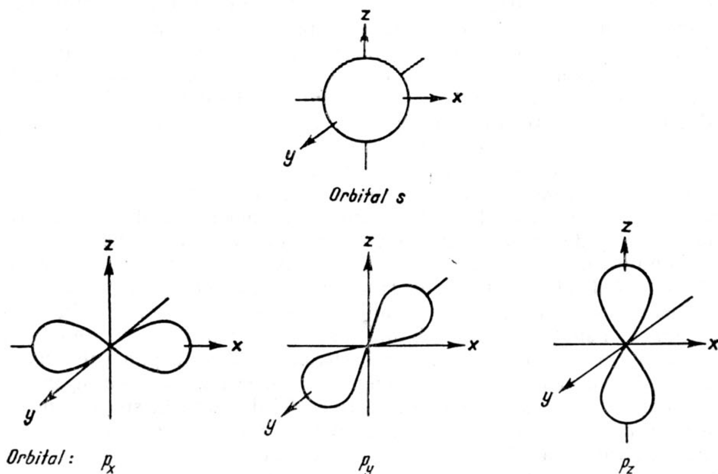


Fig. 8. Reprezentarea schematică a unui orbital *s*, cu simetrie sferică, și a trei orbitali *p*, a căror orientare este indicată prin trei vectori perpendiculari, trecînd prin origine.

Starea cu număr cuantic $n = 3$ cuprinde un orbital 3*s*, trei orbitali 3*p*, cu distribuţii spaţiale asemănătoare cu ale orbitalilor 2*s* şi 2*p*, şi 5 orbitali 3*d*. Orbitalii *d* posedă patru lobi, orientaţi (în cazul unuia dintre ei) în modul indicat în fig. 9. Orbitalii *d* (3*d*, 4*d*, respectiv 5*d*) sînt ocupaţi cu electroni numai în metalele tranziţionale (v. „Compuşii organici ai metalelor tranziţionale").

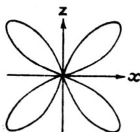


Fig. 9. Un orbital *d* (d_{xz}).

Reprezentarea orbitalilor atomici, ca în fig. 8, nu este tocmai corectă, deoarece ea sugerează o limită definită a lor, deci o formă precisă a atomului. În realitate există o densitate electronică şi în afara volumului definit de aceste contururi, dar probabilitatea găsirii electronului scade mult în această regiune.

În atomul de hidrogen, în starea fundamentală, este ocupat numai orbitalul 1*s*, de un singur electron. Cînd atomul trece într-o *stare excitată*, prin absorbţia unei cuante de energie, electronul se mută în orbitalii 2*s*, 2*p* etc. Orbitalii cu număr cuantic $n > 1$ reprezintă deci numai nişte regiuni posibile, la dispoziţia electronului, ce se află normal în starea $n = 1$. O particularitate a celor patru orbitali cu $n = 2$, ai atomului de hidrogen, este aceea că aceşti orbitali au energie egală, aceasta depinzînd numai de numărul cuantic principal. Asemenea stări energetice, de energie egală dar de simetrie diferită, se numesc „degenerate". În atomul de hidrogen există, în mod similar, nouă stări degenerate cu $n = 3$, şi 16 stări degenerate cu $n = 4$.

Numerele cuantice principale, *n*, nu sînt suficiente pentru a caracteriza toate stările electronice posibile ale atomului; de aceea au mai fost introduse alte două. *Numărul cuantic azimutal*, *l*, caracterizează simetria spaţială a orbitalilor respectivi (numărul cuantic azimutal *l* este egal cu numărul planurilor nodale, ce trec prin nucleul atomic, ale fiecărui orbital). Astfel orbitalii *s*, cu repartiţie electronică sferică, au $l = 0$; orbitalii *p* au $l = 1$; orbitalii *d* au $l = 2$ etc.

Orbitalii cu acelaşi număr cuantic principal *n* formează împreună un *strat*. Fiecare strat cuprinde n^2 orbitali. Stratul *K* ($n = 1$) cuprinde deci un singur orbital; stratul *L* ($n = 2$) cuprinde patru orbitali, stratul *M* ($n = 3$) cuprinde nouă orbitali etc. Orbitalii aceluiaşi strat poartă numere cuantice azimutale *l*, cu valorile 0, 1, 2, ... pînă la $n - 1$. Într-un strat pot exista $2l + 1$ orbitali cu un anumit număr cuantic azimutal *l*. În afară de aceasta, orbitalii cu altă simetrie decît cea sferică (deci toţi orbitalii cu excepţia orbitalilor *s*) se mai caracterizează şi printr-un *număr cuantic magnetic*, *m*, datorit faptului că electronii ce ocupă aceşti orbitali posedă un moment magnetic orbital. Orbitalii cu număr cuantic azimutal *l* au numere cuantice magnetice ce variază cu cîte o unitate între $-l$ şi $+l$, după cum se indică în alăturata tabelă. Din această tabelă se poate vedea că fiecare orbital este caracterizat prin trei numere cuantice diferite, ceea ce se exprimă printr-un simbol simplu.

Orbitalii straturilor K, L și M

n	1	2				3								
l	0	0	1			0	1			2				
m	0	0	−1	0	+1	0	−1	0	+1	−2	−1	0	+1	+2
Simbol	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$3s$	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	Orbitali $3d$[1]				

[1] $3d_{z^2}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$.

Orbitali atomici. Toate considerațiile de mai sus se sprijină pe rezultate exacte, obținute prin integrarea ecuației lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen. La atomii următori din sistemul periodic, ecuațiile de undă similare nu au putut fi integrate. Dificultățile întîmpinate se datoresc respingerii electrostatice dintre electroni, care modifică energia potențială a sistemului, și necesității de a introduce trei coordonate pentru fiecare electron, complicînd astfel excesiv ecuația de undă. De aceea a fost necesar să se recurgă la aproximații matematice, care în unele cazuri au dus la rezultate importante. Alteori s-au putut trage numai unele concluzii calitative, căutîndu-se confirmarea lor pe cale experimentală. S-a ajuns astfel la cunoașterea construcției straturilor de electroni ale atomilor.

Un rezultat calitativ, dar important, este acela că stările electronice sau orbitalii atomilor cu mai mulți electroni sînt la fel constituite și divizate în straturi și la fel caracterizate prin numere cuantice principale, azimutale și magnetice, ca orbitalii atomului de hidrogen. Deosebirea constă în aceea că, orbitalii superiori, care la hidrogen nu joacă un rol decît în stările excitate, sînt, la atomii mai grei, ocupați cu electroni chiar în starea fundamentală. Prin aceasta, dimensiunile și energiile diferiților orbitali sînt altele decît la atomul de hidrogen, dar numărul și simetria lor rămîn aceleași. La atomii mai grei, spre deosebire de atomul de hidrogen, orbitalii cu același număr cuantic principal nu au energie egală; orbitalii $2p$ au energie puțin mai mare decît orbitalii $2s$ și deci sînt mai puțin stabili decît aceștia; de asemenea orbitalii $3p$ au energie mai mare decît $3s$ și orbitalii $3d$ decît $3p$ etc.

Ocuparea progresivă a orbitalilor cu electroni este determinată, după cum se știe, de numărul de sarcini pozitive ale nucleului și are drept urmare formarea elementelor sistemului periodic.

Ocuparea orbitalilor atomilor cu electroni decurge după anumite reguli. În primul rînd, un orbital nu poate fi ocupat decît de maximum doi electroni. Acești doi electroni trebuie să posede spin opus (***principiul de excludere*** al lui Pauli, 1925). Se numește ***spin***, proprietatea electronilor de a se orienta într-un cîmp magnetic exterior, semn că posedă un moment magnetic. Elec-

tronii se pot orienta fie în acelaşi sens cu cîmpul, fie în sens opus. Doi electroni pot ocupa acelaşi orbital numai dacă au spin opus. În modul acesta, momentele magnetice ale electronilor se compensează (⇅). Se vorbeşte de *electroni cuplaţi* sau împerecheaţi.

După cum se va arăta în alt loc, atomii, ionii sau moleculele în care toţi electronii sînt cuplaţi doi cîte doi, cu spin opus, sînt diamagnetice; dimpotrivă, prezenţa unui electron singur (necuplat) într-un orbital (sau mai multor asemenea electroni în orbitali diferiţi) determină paramagnetism. Cei doi electroni cuplaţi ce ocupă un orbital se caracterizează prin numere cuantice de spin diferite: $s = +^1/_2$ şi $-^1/_2$.

La atomii cu mai mulţi electroni, se ocupă întîi orbitalii cu energia cea mai scăzută, apoi ocuparea continuă în modul cel mai simetric posibil, fiindcă astfel rezultă sistemele cele mai stabile. Cînd sînt disponibili mai mulţi orbitali de energie egală (orbitali cu acelaşi număr cuantic azimutal l), fiecare din ei se ocupă cu cîte un electron; abia după aceea intră şi al doilea electron (*regula lui Hund*, 1928). În figura 10 se arată ocuparea succesivă a orbitalilor cu electroni, la primele zece elemente ale sistemului periodic, cele mai importante pentru chimia organică.

	Stratul K	Stratul L			
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
H	↑				
He	↑↓				
Li	↑↓	↑	○	○	○
Be	↑↓	↑↓	○	○	○
B	↑↓	↑↓	↑	○	○
C	↑↓	↑↓	↑	↑	○
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	Dublet	Octet			

Fig. 10. Ocuparea orbitalilor cu electroni la atomii simpli. Fiecare cerc reprezintă un orbital. Orbitalii $2p$ sînt mai bogaţi în energie decît orbitalii $2s$.

Legătura covalentă. Orbitali de legătură. Să presupunem doi atomi de hidrogen, A și B, fiecare compus dintr-un proton și un electron ocupînd orbitalul 1*s*. Atomii sînt situați, la început, la mare distanță unul de altul; sistemele lor electronice, încă „neperturbate", pot fi reprezentate prin funcțiile de undă ψ_A și ψ_B. După cum s-a arătat mai sus, norii electronici ai atomilor nu posedă limite nete spre exterior. Cînd cei doi atomi se apropie unul de altul, electronul atomului A este atras și de nucleul B, iar electronul atomului B este atras și de nucleul A. Norii electronici ai celor doi atomi se întrepătrund. Cînd cele două nuclee se află la o anumită distanță (distanța normală din molecula H_2) întrepătrunderea este atît de avansată încît devine imposibil să se mai deosebească electronul atomului A de al atomului B. Prin întrepătrunderea norilor de electroni cei doi orbitali ψ_A și ψ_B își pierd individualitatea, iar între cele două nuclee ia naștere *un orbital molecular*. Acest orbital de tip nou se deosebește de orbitalii atomici, în primul rînd, prin aceea că are două nuclee. Densitatea norului electronic comun are o valoare diferită de zero în regiunea dintre cele două nuclee. Ca și orbitalii atomici, orbitalul molecular poate fi ocupat numai de doi electroni cu spin opus. Energia sistemului astfel format este mai mică decît suma energiilor celor doi atomi separați; molecula H_2 este mai stabilă decît atomii separați.

Mecanica cuantică își pune problema ca, pornind de la funcțiile de undă ale atomilor ψ_A și ψ_B, să găsească funcția de undă a orbitalului molecular. Pornind de la aceasta, apare posibil să se calculeze o serie de proprietăți fizice ale moleculei, de ex. energia de legătură, distanța internucleară, frecvențele spectrului și să se prevadă proprietățile chimice, ca posibilitatea combinării cu alți atomi etc. Cum toate aceste proprietăți pot fi determinate și experimental, găsirea prin calcul mecanic cuantic a valorilor exacte constituie o verificare a teoriei. Prin extindere sînt de sperat apoi și obținerea de cunoștințe noi, privind natura legăturilor covalente, precum și structura și energia moleculelor.

Deși obiectivele acestea nu au fost atinse decît în parte, rezultatele obținute pînă acum pot fi considerate de importanță fundamentală pentru chimie. În urma acestor cercetări, legătura covalentă apare ca o interacțiune a doi electroni în cîmpul a două nuclee. Această interacțiune este diferită de acțiunea altor forțe fizice cunoscute și este datorită naturii ondulatorii a electronilor.

Verificarea de care s-a vorbit mai sus a putut fi realizată în cazul unor molecule foarte simple, cum sînt molecula-ion H_2^+ și molecula H_2. Prima ia naștere în cursul descărcărilor electrice în hidrogen gazos, prin pierderea unui electron dintr-o moleculă, și este deci constituită din două nuclee împreunate printr-un singur electron. Calculul (efectuat prin metoda legăturilor de valență) a dus la distanța internucleară de 1,06 Å și la energia de legătură de 61 kcal/mol, în concordanță cu valorile determinate experimental. Calcule similare efectuate asupra moleculei H_2 au condus la început la valori mai puțin concordante (W. Heitler și F. London, 1927), reușindu-se mai tîrziu, prin luarea în considerație și a altor factori, să se obțină valoarea corectă a energiei de legătură și a altor constante fizice ale moleculei (James și Coolidge, 1933).

Tratarea aceasta teoretică oferă pentru prima oară o interpretare fizică cantitativă a legăturii covalente. Faptul că un atom de hidrogen se combină cu un singur alt atom de hidrogen și nu mai atrage, ci chiar respinge un al

treilea atom, cu alte cuvinte *saturația* moleculei în urma formării legăturii covalente este un fenomen (deși familiar chimiștilor) necunoscut de fizica clasică și explicabil numai prin mecanica cuantică. (Electrovalența este de natură cu totul diferită. Energia care se degajă cînd se împreunează doi ioni Na^+ cu doi ioni Cl^- este cu circa 30% mai mare decît suma energiilor de formare a două perechi de ioni $Na^+ Cl^-$ izolați; energia crește apoi cu cît se adaugă mai mulți ioni la rețeaua cristalină în curs de creștere, a cristalului de NaCl.)

Metode de calcul aproximativ. După cum s-a arătat mai sus, ecuația de undă nu a putut fi rezolvată exact pentru atomii cu mai mulți electroni. Problema este mult mai grea încă la molecule. De aceea s-a recurs la metode de calcul prin aproximație. În cursul timpului s-au dezvoltat două asemenea metode, numite *teoria orbitalilor moleculari* și *teoria legăturilor de valență.* Deși ambele recurg la simplificări sau la artificii de calcul excesive, rezultatele lor coincid în linii largi.

Metoda orbitalilor moleculari (inițiată de F. Hund; dezvoltată de R. S. Mulliken, 1928; J. E. Lenard-Jones, 1929; E. Hückel, 1931) admite pentru cei doi electroni un orbital molecular comun, înglobînd ambele nuclee. Simplificarea constă în ipoteza că, în cazul unei molecule A—B, cînd un electron trece pe lîngă nucleul A el urmează orbitalul atomic al acestuia, cu funcția de undă respectivă, ψ_A, și la fel, cînd se află în vecinătatea nucleului B, el se adaptează orbitalului acestui atom cu funcția ψ_B. Funcția orbitalului molecular rezultă din „combinarea liniară a orbitalilor atomici":

$$\psi_{AB} = c_A\psi_A + c_B\psi_B$$

c_A și c_B sînt niște parametri astfel aleși încît energia, calculată din funcția ψ_{AB}, să aibă o valoare minimă. Dezvoltarea matematică pentru molecula H_2 duce la două soluții, reprezentînd două stări energetice diferite ale moleculei, una de energie joasă, alta de energie înaltă. Prima este o stare de atracție și a fost numită *orbital de legătură*, iar cea de-a doua, o stare de respingere și a fost numită *orbital de antilegătură*. În starea normală (fundamentală) a moleculei, numai orbitalul de legătură este ocupat cu electroni.

În figura 11 este reprezentată variația energiei potențiale a doi atomi de hidrogen, în funcție de distanța internucleară. Curba inferioară reprezintă starea de legătură și cea superioară starea de antilegătură. Punctul minim al curbei inferioare corespunde distanței interatomice a moleculei H_2, în starea fundamentală. Apropierea nucleelor (prin compresiune) duce imediat la o creștere enormă a energiei sistemului. De asemenea, energia crește cînd atomii se depărtează. Curba superioară are pe toată întinderea ei energie mai mare decît cea inferioară și nu prezintă un minim; în această stare atomii nu se atrag. Figura 12 înfățișează orbitalii de legătură și de antilegătură ai moleculei de hidrogen. Se observă concentrarea de electroni între nuclee în orbitalul de legătură. Figura 12 mai scoate în evidență și o altă proprietate a legăturii covalente: simetria de rotație (de sferoid) în raport cu axa ce trece prin cele două nuclee.

Metoda legăturilor de valență (inițiată de W. Heitler și F. London, 1927; dezvoltată de J. K. Slater, L. Pauling, 1931) se bazează pe un principiu diferit.

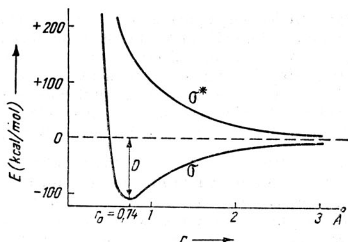


Fig. 11. Curbe de energie potențială în raport cu distanța interatomică în molecula H_2. Curba σ reprezintă starea de legătură, iar curba σ* starea de antilegătură (*D* = energia de disociere).

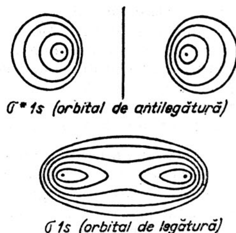


Fig. 12. Orbitalii de legătură și antilegătură ai moleculei H_2. Curbele reprezintă secțiuni prin suprafețele de densitate electronică constantă ψ^2, din jurul nucleelor.

După cum s-a arătat mai sus, la formarea unei legături între atomii A și B, nu mai este posibilă deosebirea între electronul I, aparținînd atomului A și electronul II, aparținînd atomului B (se produce „degenerare prin schimb"). O asemenea situație nu poate fi reprezentată printr-o singură formulă, ci pentru aceasta sînt necesare două (sau mai multe) așa-numite structuri canonice sau structuri de valență sau *structuri limită*, de ex. 1 și 2:

(1) AI BII și (2) AII BI

La baza acestor considerații stă concepția că starea reală a moleculei nu este corect reprezentată nici prin 1 nici prin 2, ci este o stare intermediară între acestea. Stărilor 1 și 2 le corespund două funcții, ψ_1 și ψ_2, egale fiecare cu produsul funcțiilor de undă atomice respective:

$$\psi_1 = \psi_A^I \cdot \psi_B^{II} \quad \text{și} \quad \psi_2 = \psi_A^{II} \cdot \psi_B^I$$

Funcțiile de undă ψ_1 și ψ_2, ale celor două structuri limită, combinate liniar dau funcția ψ_0 a moleculei reale:

$$\psi_0 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

În cazul moleculei de hidrogen, calculul duce, la fel ca metoda orbitalilor moleculari, la concluzia existenței a două stări electronice, una săracă în energie, prin care se realizează legătura, alta bogată în energie, care nu contribuie la legătură.

La aplicarea metodei legăturilor de valență este necesar să domnească deplină claritate asupra faptului că funcțiile de undă, corespunzînd structurilor limită, nu au existență reală, ci sînt numai niște creații fictive folosite în calcul. S-a presupus, în stadiul incipient al acestei teorii, că între sistemele electronice corespunzînd funcțiilor ψ_1 și ψ_2 se produce o interacțiune fizică, numită rezonanță, care ar fi cauza forțelor de atracție ce determină legătura covalentă. S-a considerat ca pledînd în sprijinul acestei concepții faptul că două pendule pot fi cuplate mecanic astfel încît să rezulte două frecvențe, una mai bogată și alta mai săracă în energie decît frecvența pendulelor necuplate. Analogii similiare, foarte sugestive, au fost găsite apoi cu unele

circuite electrice oscilante. Aceste comparații pot conduce la părerea greșită că legătura covalentă este rezultatul unei oscilații a electronului între cele două stări electronice reprezentate prin structurile limită. Cum structurile limită nu există în realitate, nu pot exista interacțiuni de nici un fel între ele, iar „rezonanța" electronului în moleculă nu este un fenomen fizic. Nu există o „contribuție a structurilor limită la starea reală a moleculei". Singurele forțe fizice ce acționează în atomi și molecule sînt atracțiile și respingerile electrostatice dintre nuclee și electroni, conducînd la caracterul ondulatoriu particular al mișcării electronilor, schițat în paginile precedente. Deși nu au existență reală, structurile limită sînt însă utile ca artificii de calcul și ca mijloace grafice pentru descrierea moleculelor. Asupra acestui aspect formal al problemei vom reveni în alt loc (p. 77).

Covalența elementelor. După cum s-a arătat mai sus, o covalență ia naștere prin întrepătrunderea a doi orbitali, cîte unul al fiecărui atom. Orbitalii de legătură astfel formați sînt ocupați de cîte doi electroni cu spin opus. Atomii au tendința să utilizeze, la formarea de covalențe, cît mai mulți din orbitalii lor, să dea naștere cît mai multor covalențe. Cu cît sînt ocupați cu electroni mai mulți orbitali, cu atît sistemul devine mai stabil. Tendința aceasta a atomilor întîmpină însă o restricție: atomii nu pot utiliza orbitali, pentru a forma o covalență, decît atunci cînd energiile lor nu sînt prea diferite. De aceea, de obicei sînt utilizați pentru formare de covalențe numai orbitali aparținînd aceluiași strat, căci aceștia diferă numai puțin în ceea ce privește energia. (Numai unele metale grele utilizează, la formarea de complecși, orbitali din straturi diferite, dar numai cînd aceștia au energii aproape egale.)

Hidrogenul posedă, în stratul *K*, un singur orbital, 1*s*, și formează o singură legătură. În heliu, stratul *K* este ocupat complet. Pentru a forma o combinație, de ex. cu doi atomi de hidrogen, ar trebui ca unul din electroni să fie înălțat în stratul *L*. Energia consumată pentru aceasta este prea mare spre a fi acoperită de energia cîștigată prin formarea celor doi orbitali moleculari noi. De aceea, heliul nu se combină cu hidrogenul și cu nici un alt element.

Trecînd la elementele din perioada a doua, se constată că litiul posedă în orbitalul 1*s* doi electroni care nu pot contribui la formarea de covalențe, din aceleași motive ca în cazul heliului, și un singur electron în orbitalul 2*s* (v. fig. 10). În consecință litiul poate forma o singură legătură covalentă. Beriliul care posedă doi electroni, în orbitalul 2*s*, formează două covalențe. Pentru aceasta unul din electroni trebuie să treacă într-un orbital 2*p*, ceea ce necesită un consum de energie; se produce o așa-numită „promovare" a electronului. Promovarea are loc firește numai o dată cu formarea covalenței și este determinată de aceasta. O situație similară se întîlnește la carbon: la formarea covalențelor, electronii localizați la atomul liber în orbitalul 2*s* și în doi orbitali 2*p* se repartizează cîte unul în fiecare din cei patru orbitali. Energia de promovare consumată pentru aceasta este apreciată la 60—70 kcal/mol.

La litiu, beriliu și bor numărul covalențelor posibile este limitat de numărul electronilor de valență (elemente deficiente în electroni). La azot, oxigen și fluor se recunoaște o limitare similară datorită excesului de electroni. Atomii de azot, oxigen și fluor dispun numai de trei, doi, respectiv un singur orbital spre a forma covalențe; în schimb, în moleculele formate apar una, două, respectiv trei perechi de electroni neparticipanți. În neon, s-ar putea spune că toți electronii stratului *L* sînt neparticipanți. Pentru formarea de covalențe ar putea fi utilizați numai orbitali ai stratului *M*, dar energia

necesară pentru a ridica un electron din stratul L în stratul M este prohibitiv de mare.

Prin cele de mai sus, regulile empirice ale dubletului și octetului de electroni (p. 46) capătă o explicație mecanic cuantică simplă. Hidrogenul nu poate fi deci decît monocovalent, iar elementele între Li și F, maximum tetracovalente. Elementele perioadelor următoare pot însă forma un număr mai mare de covalențe, deoarece pot utiliza orbitali *d*. Astfel, spre deosebire de azot, fosforul formează două combinații cu clorul: în PCl_3 sînt utilizați, la formarea de covalențe, numai orbitalii $3s$ și $3p$; în PCl_5 mai sînt implicați și orbitali $3d$.

Hibridizare. Un orbital de legătură este cu atît mai stabil, la formarea sa se degajă o energie cu atît mai mare, cu cît întrepătrunderea orbitalilor atomici din care este format are loc pe o porțiune mai întinsă *(principiul întrepătrunderii maxime a orbitalilor)*.

Drept măsură a gradului de întrepătrundere a orbitalilor atomici la formarea legăturii covalente servește (după Mulliken) *integrala de întrepătrundere*, $S = \int \psi_A \cdot \psi_B dV$, adică o mărime care însumează produsul funcțiilor de undă ale celor doi atomi A și B ce se combină, pentru toate elementele de volum dV. Integralele de întrepătrundere sînt folosite în calculele pentru determinarea energiilor legăturilor dintre atomi.

După cum s-a arătat înainte, cei trei orbitali atomici p determină în atom direcții de densitate electronică maximă, formînd între ele unghiuri de 90°. Ar fi deci de așteptat ca unghiurile de valență la combinațiile atomilor bi- și trivalenți să fie de 90°. Această prevedere se verifică la unele elemente mai grele (v. mai departe), nu însă la elementele din perioada a doua. Cauza acestei comportări a fost găsită în tendința de întrepătrundere maximă a orbitalilor atomici la trecerea în orbitali de legătură. Astfel, la atomul de carbon, orbitalul s se contopește cu cei trei orbitali p, formînd patru *orbitali hibrizi* identici, cu energie egală între ei (L. Pauling, J. C. Slater, 1931). Acești orbitali hibrizi sînt mai extinși în spațiu decît orbitalii p, ofe-

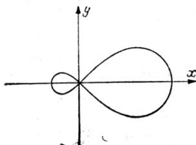


Fig. 13. Un orbital hibridizat sp^3.

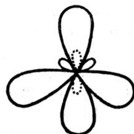


Fig. 14. Orientarea tetraedrică a orbitalilor hibridizați sp^3.

rind posibilități mai mari de întrepătrundere decît aceștia (fig. 13), ceea ce duce la o degajare mai mare de energie, deci la formarea unor legături mai stabile. Orbitalii hibridizați de acest tip, compuși dintr-un orbital s și trei orbitali p (orbitali sp^3), sînt distribuiți în modul cel mai uniform posibil în spațiu, formînd între ei *unghiuri de* 109°28′ (fig. 14). Aceasta constituie baza teoretică,

mecanic cuantică, a configurației tetraedrice a atomului de carbon, de mult cunoscută pe cale empirică (p. 18). Din calcul mai reiese că legăturile formate de acești orbitali (legături σ) au, întocmai ca și legătura din molecula de hidrogen, o simetrie de rotație perfectă, ceea ce explică *rotația liberă* observată încă de mult în stereochimie (p. 18).

Hibridizare sp^3 se întîlnește la toți compușii elementelor din perioada a doua, în stare tetracovalentă, de ex., în afară de compușii saturați ai carbonului, în combinații ca BH_4^-, NR_4^+ etc. La compușii cu perechi de electroni neparticipanți, cum sînt H_2O și NH_3, unghiurile de valență apropiate de unghiul tetraedric (104° și 107°) denotă de asemenea o hibridizare considerabilă a legăturilor O—H și N—H. (Molecula amoniacului are forma unei piramide turtite, cu atomul de azot în vîrf.) La elementele din perioadele următoare, hibridizarea joacă un rol din ce în ce mai mic sau chiar nu se produce, după cum se vede din unghiurile de valență, variind între 90 și 92°, ale următoarelor hidruri: SH_2, SeH_2, PH_3 (93°50′), AsH_3, SbH_3.

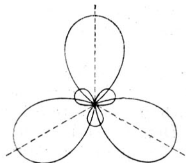


Fig. 15. Hibridizare sp^2.

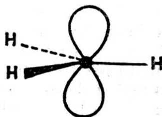


Fig. 16. Orbitali de legătură (σ) și orbitalul *p* neocupat din BH_3. Aceeași schemă reprezintă și radicalul liber CH_3, în care orbitalul *p* este parțial ocupat cu un electron.

Un tip diferit de hibridizare apare la compușii borului trivalent. Acest atom posedă trei electroni în stratul de valență, care, la combinarea cu alți atomi, se repartizează într-un orbital *s* și doi orbitali *p*, formînd trei orbitali hibridizați sp^2. Aceștia sînt situați *în același plan* și formează între ei unghiuri de 120°, cu atomul de bor în centru (fig. 15). Orbitalul *p* (nereprezentat în fig. 15) rămas vacant (și de aceea nehibridizat) este orientat perpendicular pe planul orbitalilor hibridizați, deasupra și dedesubtul atomului de bor (fig. 16).

Hibridizare sp^2, de tipul acesta, se întîlnește și în radicalii liberi, de ex. în radicalul liber metil, CH_3. Ca și la hidrura de bor, atomul de carbon și cei trei atomi de hidrogen, uniți prin legături σ, sînt situați în același plan, iar electronul impar, caracteristic pentru starea de radical, este localizat în orbitalul *p*, proeminent de ambele părți ale planului legăturilor σ.

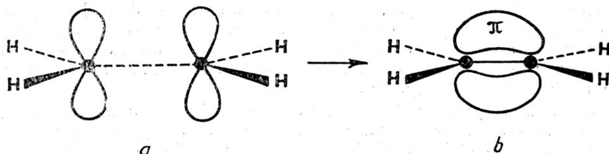


Fig. 17. Legături σ şi π în molecula etenei.

Legături multiple. O dublă legătură într-o moleculă cum este etena, $H_2C{=}CH_2$, rezultă, după teoria mecanic cuantică, din împreunarea a doi atomi de carbon cu hibridizare sp^2, similari celor dintr-un radical liber. Cît timp aceşti atomi se află la distanţă mare unul de altul, repartiţia electronilor corespunde aceleia din fig. 17*a*; cînd ei se găsesc la distanţa atomilor de carbon din etenă, cei doi orbitali *p* se întrepătrund şi formează doi orbitali moleculari noi, comuni ambilor atomi, unul de energie joasă (orbital de legătură, singurul reprezentat în fig. 17*b*), celălalt de energie înaltă (orbital de antilegătură) (E. Hückel, 1930).

Numai orbitalul de energie joasă este ocupat de doi electroni cu spin opus, formînd astfel o legătură nouă, numită *legătură* π, diferită prin simetria şi energia ei de cealaltă legătură dintre atomii de carbon, care este o legătură σ (de acelaşi tip ca legăturile simple C—C şi C—H). Densitatea de electroni maximă a legăturii π se află într-un plan perpendicular pe planul legăturilor σ dintre cei şase atomi ai moleculei şi ea este zero în planul acestor atomi (fig. 18). Planul legăturilor σ coincide cu planul nodal al orbitalului legăturii π.

Întrepătrunderea orbitalilor *p* nehibridizaţi ai celor doi atomi de carbon este maximă, deci energia moleculei este minimă şi prin urmare legătura π rezultată este cea mai puternică, atunci cînd aceşti orbitali au orientare paralelă. Aceasta obligă cei şase atomi ai moleculei să adopte configuraţie coplanară, suprimînd rotaţia liberă din jurul legăturii C=C. Acest rezultat coincide întocmai cu una din concluziile fundamentale ale stereochimiei clasice (p. 42). Pentru a roti cele două grupe CH_2, una în raport cu cealaltă, este necesar să se devieze cei doi orbitali *p* din poziţia lor coplanară, şi deci să se decu-

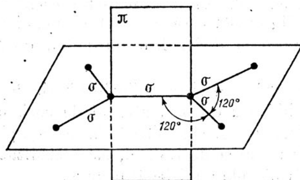


Fig. 18. Planul orbitalului molecular al legăturii π, perpendicular pe planul legăturilor σ din molecula etenei.

pleze electronii legăturii π. Pentru aceasta este necesar un consum de energie; orice altă configurație decît cea coplanară este mai bogată în energie decît aceasta.

Teoria lui Hückel prevede că atomii de carbon ce compun dubla legătură prezintă hibridizare sp^2 trigonală; în consecință unghiurile dintre legăturile σ trebuie să fie de 120°. Măsurarea distanțelor interatomice la etenă confirmă această valoare (v. p. 89).

Cele două legături de natură diferită ce compun legătura dublă C=C au energii inegale. Din tabela energiilor de legătură (p. 134) se vede că legătura simplă C—C are o energie de legătură de 81 kcal, iar legătura dublă C=C de 146 kcal. Dacă admitem că legătura σ păstrează aceeași valoare în legătura dublă ca în legătura simplă, atunci energia legăturii π ar fi de 65 kcal/mol. O serie de proprietăți fizice și chimice confirmă această evaluare calitativă. Electronii π fiind legați mai puțin strîns, ei sînt mai mobili. Studiul spectrelor în ultraviolet arată că excitarea electronilor π necesită energii mult mai mici decît a electronilor σ (v. vol. II). Electronii π iau parte mult mai ușor la reacții chimice decît electronii σ ai legăturilor simple.

În molecula acetilenei, H—C≡C—H, cele două legături ale fiecărui atom de carbon iau naștere prin hibridizarea unui orbital atomic *s*, cu un singur orbital *p* (hibridizare *sp*). Aceasta duce la o configurație liniară, cu cei patru atomi ai moleculei situați pe o dreaptă, ca în fig. 19. Tripla legătură este compusă dintr-o legătură σ și două legături π, ale căror nori electronici sînt situați în două planuri perpendiculare (fig. 20).

Din cauza hibridizării *sp*, atomii de carbon sînt mai apropiați în acetilenă decît în etenă; de aceea, și din cauza simetriei mai mari a norului electronilor π, acești electroni sînt legați mai strîns, sînt mai puțin mobili, decît electronii π din etenă.

Pot forma legături duble, prin întrepătrundere laterală a unor orbitali *p*, în modul arătat mai sus, numai atomii C, N, O și halogenii; atomii S și P, precum și Cl, Br, I mai formează și duble legături de un tip special, prin participarea de orbitali *d*. Nu pot forma duble legături atomii Si, As, Sb, Te etc. Aceasta este una din cauzele pentru care chimia carbonului este atît de deosebită, de exemplu, de a siliciului.

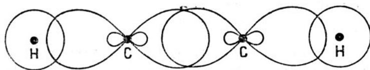


Fig. 19. Orbitali hibridizați *sp*, a doi atomi de carbon, în starea premergătoare formării triplei legături, și a legăturilor C—H.

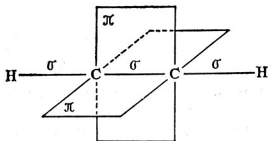
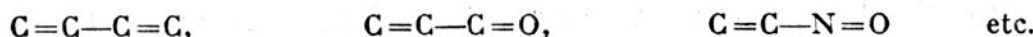


Fig. 20. Planurile celor două legături π din molecula acetilenei.

Sisteme conjugate. Se numesc *conjugate* sistemele compuse din două sau mai multe duble legături, între atomi de carbon sau alţi atomi (heteroatomi) vecini, de forma:

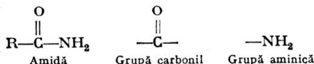


Comportare asemănătoare cu aceea a sistemelor de duble legături conjugate a fost observată la sisteme în care o dublă legătură se învecinează cu un atom posedînd o pereche de electroni neparticipanţi, ca de exemplu:

În primul caz este vorba, în mod evident, de o interacţiune între electronii π ai celor două duble legături vecine (*conjugare* π-π), în cel de-al doilea, de o interacţiune între electronii π ai dublei legături şi electronii neparticipanţi (presupuşi ocupînd un orbital *p*) ai heteroatomului vecin (*conjugare* *p*-π).

Moleculele cu duble legături conjugate se deosebesc uneori mult de cele neconjugate, prin proprietăţile lor fizice şi comportarea lor chimică. Multe dintre proprietăţile fizice ale moleculelor neconjugate se pot calcula aditiv din constante ale atomilor sau legăturilor componente. Printre aceste *proprietăţi*, aşa-numite *aditive*, se numără: distanţele interatomice, refracţiile moleculare, volumele moleculare, căldurile de ardere, energiile de formare etc., după cum se va arăta în capitolul următor. La moleculele conţinînd duble legături conjugate, proprietăţile fizice de acest tip se abat (uneori considerabil) de la valorile calculate aditiv. Îndeosebi este important faptul că energiile de formare efective (determinate experimental) ale moleculelor cu duble legături conjugate sînt mai mici decît cele calculate aditiv. Deci, *conjugarea produce o stabilizare a moleculelor.*

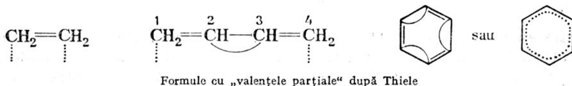
Comportarea chimică a moleculelor conjugate diferă de asemenea în mod caracteristic de aceea a moleculelor neconjugate. Astfel, hidrocarburile cu duble legături conjugate, de ex. butadiena, se comportă în reacţiile de adiţie ca şi cum dublele legături şi-ar pierde individualitatea, formînd un sistem nesaturat unic (J. Thiele, 1899). Benzenul, spre deosebire de alchene, dă uşor şi în număr mare produşi de substituţie şi numai greu produşi de adiţie. Multe alte substanţe cu legături conjugate prezintă proprietăţi neaşteptate, în raport cu cele prevăzute pentru molecule conţinînd acelaşi tip de legături, neconjugate între ele. Astfel amidele, deşi conţin în moleculă o grupă carbonil şi o grupă aminică:



Amidă Grupă carbonil Grupă aminică

nu prezintă nici una din reacţiile cetonelor (care conţin grupa carbonil) şi nici din reacţiile aminelor (care conţin grupa NH_2). Prin urmare, legăturile C=O, C—N, N—H, cînd sînt împreunate în molecula unei amide, determină proprietăţi mult diferite faţă de acelea pe care le prezintă cînd apar separat în molecule.

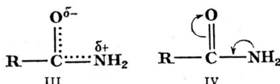
Compuşii conţinînd sisteme conjugate au atras de timpuriu atenţia chimiştilor, din cauza acestor nepotriviri între proprietăţile observate şi cele prevăzute pe baza unor structuri determinate prin metode valabile numai pentru molecule neconjugate. Pentru explicarea acestor divergenţe, Thiele a emis teoria că atomii de carbon dublu legaţi nu îşi consumă toată afinitatea, ci păstrează fiecare o „valenţă parţială", care constituie un punct de atac pentru reactanţi, de ex. pentru Br_2 în adiţia sa la etenă. În cazul butadienei, Thiele admitea că valenţele parţiale de la atomii 2 şi 3 se neutralizează reciproc, aşa că bromul nu se poate adiţiona decît în poziţiile 1,4. În benzen toate valenţele parţiale fiind neutralizate adiţia este puternic inhibată.



Formule cu „valenţele parţiale" după Thiele

Deosebirile între comportarea chimică observată la compuşii conjugaţi şi cea prevăzută pe baza formulelor clasice dovedesc imperfecţiunea acestor formule. Cum poziţia reciprocă a atomilor nu poate fi pusă la îndoială, este logic să se admită că repartiţia electronilor în moleculele conjugate este alta decît aceea reprezentată prin formulele clasice. În cazul unei amide, cu formula clasică I, poate fi imaginată şi o repartiţie a electronilor conform formulei II:

Formula II nu dă însă nici ea socoteală, în mod satisfăcător, de toate proprietăţile amidelor (v. cap. „Amide"). O moleculă cu sarcini complet despărţite, cum indică structura II, ar trebui să aibă unele proprietăţi (de ex. un moment electric foarte mare; v. p. 112), care nu se observă la amide. Se impune astfel concluzia că repartiţia electronilor în moleculele amidelor nu corespunde nici structurii I nici structurii II, ci este intermediară între repartiţiile reprezentate prin aceste formule. O astfel de structură a fost numită *mezomeră* (C. K. Ingold, 1926; o explicaţie similară, mai puţin generală, a fost propusă de F. Arndt, 1924). Faptul că electronii adoptă spontan o repartiţie intermediară, mezomeră, dovedeşte că această repartiţie este mai stabilă decît stările extreme reprezentate prin I şi II. O asemenea repartiţie a electronilor în moleculă poate fi reprezentată şi printr-o singură formulă, III, în care liniile punctate reprezintă repartiţia electronilor π şi neparticipanţi în moleculă:



Mult utilizate în acelaşi scop sînt şi formule cu săgeţi curbe (R. Robinson, C. K. Ingold) despre care s-a mai vorbit înainte (p. 53). Săgeţile arată direcţia în care sînt deplasaţi electronii π sau electronii neparticipanţi, în

molecula reală, în comparaţie cu structura (imaginară) reprezentată prin formula fără săgeţi (de ex. I pentru o amidă). Nu trebuie pierdut din vedere că toate aceste metode diferite de formulare sînt echivalente, ele reprezentînd acelaşi fenomen, anume faptul că în sistemele conjugate electronii π şi electronii neparticipanţi sînt repartizaţi între nucleele atomilor în mod diferit de cel reprezentat prin formulele clasice. Formulele cu săgeţi curbe se utilizează şi pentru a reprezenta deplasările suferite de electroni în cursul unor reacţii chimice.

Tratarea mecanic cuantică a sistemelor conjugate. Problema conjugării a fost atacată de mecanica cuantică atît prin metoda orbitalilor moleculari cît şi prin metoda legăturilor de valenţă. Ca exemple pentru discuţie vom alege două hidrocarburi, butadiena cu formula de structură clasică $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ şi benzenul, C_6H_6.

Molecula butadienei posedă patru atomi de carbon legaţi între ei prin legături σ. Fiecare atom de carbon posedă un orbital *p* (ocupat de un electron π) (fig. 21*a*). Conform teoriei orbitalilor moleculari, cei patru orbitali *p* se contopesc formînd patru orbitali moleculari, de energie inegală, cu un plan nodal coincizînd cu planul atomilor de carbon (fig. 21*b*). Orbitalul molecular cu energia cea mai joasă (orbitalul cel mai stabil) este un orbital extins, ce cuprinde toţi cei patru atomi de carbon, întărind legăturile dintre ei. Cel de-al doilea orbital are un plan nodal între atomii C_2 şi C_3; el întăreşte numai legăturile dintre atomii $C_1{-}C_2$ şi $C_3{-}C_4$. Al treilea orbital, care posedă două planuri nodale, întăreşte numai legătura $C_2{-}C_3$, în timp ce al patrulea orbital are planuri nodale între toţi atomii de carbon şi nu întăreşte nici o legătură.

În starea fundamentală sînt ocupaţi numai cei doi orbitali mai stabili, fiecare cu cîte doi electroni cu spin opus. Cei doi orbitali de energie înaltă primesc electroni numai în moleculele excitate prin absorbţia de cuante de lumină. După cum se vede din figura 21, densitatea de electroni π este cea mai mare între legăturile $C_1{-}C_2$ şi $C_3{-}C_4$, dar nici legătura $C_2{-}C_3$ nu este o simplă legătură σ, cum indică formula clasică, ci posedă o oarecare densitate de electroni π, adică un caracter slab de dublă legătură. Din cauza aceasta, întreaga moleculă preferă configuraţia plană, dar cum densitatea de electroni π la legătura $C_2{-}C_3$ este mică, această legătură dispune de o rotaţie restrînsă (p. 18).

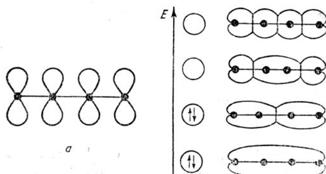


Fig. 21. Orbitalii *p* în molecula butadienei, înainte de întrepătrundere (*a*); cei patru orbitali moleculari ai butadienei (schematizaţi) (*b*).

Cei şase atomi de carbon ai benzenului se găsesc în starea de hibridizare sp^2 şi sînt uniţi prin legături σ, formînd un hexagon regulat şi plan. De fiecare atom de carbon, şi în acelaşi plan cu el, este legat, de asemenea printr-o legătură σ, un atom de hidrogen (v. cap. „Structura benzenului şi starea aromatică"). Conform metodei orbitalilor moleculari cei şase atomi de carbon posedă fiecare cîte un electron π, ocupînd cîte un orbital p (fig. 22*a*). După cum s-a arătat în cazul etenei, doi orbitali p vecini şi paraleli se întrepătrund, formînd orbitali π moleculari extinşi. O posibilitate ar fi aceea ca orbitalii p să fuzioneze doi cîte doi spre a forma orbitali de acelaşi tip ca în etenă. Cum însă fiecare orbital p poate fuziona cu egală probabilitate cu orbitalul din dreapta şi cu cel din stînga sa, iau naştere în realitate *orbitali moleculari extinşi*, care înglobează toţi atomii de carbon ai inelului. Se formează astfel două regiuni de densitate electronică mare, de o parte şi de alta a planului legăturilor σ, avînd planul nodal situat în planul acestor legături. Situaţia este aproximativ aceea reprezentată în figura 22*b*.

Calculul mai exact arată că cei şase orbitali p ai benzenului fuzionează, formînd şase orbitali moleculari extinşi. Orbitalul cel mai sărac în energie cuprinde toţi atomii de carbon ai inelului, aproximativ în modul indicat în fig. 22*b*. Cei doi orbitali următori se deosebesc de ai butadienei (din cauza simetriei moleculei benzenului), prin faptul că au energie egală (orbitali degeneraţi). Aceşti doi orbitali posedă un al doilea plan nodal, perpendicular pe planul inelului. În starea fundamentală, aceşti trei orbitali sînt singurii ocupaţi, fiecare de cîte doi electroni π. Ceilalţi trei orbitali, de energie mai mare, nu contribuie la întărirea legăturilor dintre atomi şi joacă un rol numai în moleculele excitate prin absorbţie de lumină.

Într-un asemenea sistem cu orbitali moleculari extinşi, electronii π sînt *delocalizaţi*, adică nu aparţin riguros unor perechi de atomi de carbon. Un asemenea sistem este mai stabil decît un sistem cu trei duble legături localizate între anumiţi atomi de carbon. Fuziunea orbitalilor p, în orbitali moleculari, determină configuraţia plană a inelului. Aceasta este favorizată, întocmai ca şi unghiurile de 120° ale inelului, de hibridizarea sp^2 a atomilor de carbon.

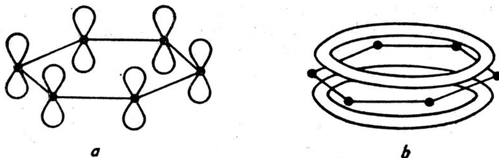
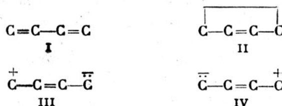


Fig. 22. Fuziunea orbitalilor p, în molecula benzenului, dă naştere unor orbitali moleculari extinşi.

Metoda legăturilor de valenţă (p. 65) tratează problema conjugării în mod diferit. Luînd în consideraţie toate posibilităţile de a uni între ei, prin legături π, toţi atomii de carbon ai moleculei luaţi doi cîte doi, ea trasează întîi o serie de scheme sau formule, aşa-numitele structuri neperturbate sau structuri canonice, sau (cel mai potrivit, pentru motive ce vor apărea mai departe) *structuri limită*. Prin combinarea liniară a funcţiilor de undă, ψ, ale tuturor

structurilor limită posibile, se obţine apoi funcţia de undă, ψ_0, a moleculei. Diferitele structuri limită intră în ecuaţia de însumare cu coeficienţi cu atît mai mari, cu cît energia lor este mai joasă, deci cu cît aşezarea electronică pe care o reprezintă este mai stabilă.

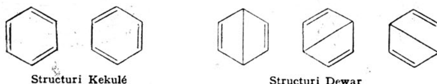
La butadienă teoria ia în consideraţie patru structuri limită (reproduse aici, pentru simplicitate, fără atomii de hidrogen):



Structura I corespunde formulei obişnuite a butadienei conform teoriei clasice. Structura II conţine o aşa-numită „legătură inefectivă", sau mai exact o legătură potenţială, între atomii 1 şi 4. Acest mod de reprezentare, uzual în teoria legăturilor de valenţă, este echivalent cu o structură, V, în care atomii 1 şi 4 posedă electroni impari cu spin opus; această repartiţie electronică ar putea da naştere unei legături covalente, dacă geometria moleculei nu s-ar opune. O asemenea stare electronică nu trebuie confundată cu aceea din formula VI, în care cei doi electroni necuplaţi au spin paralel; o asemenea formulă nu reprezintă o stare de atracţie, ci de respingere.

Calculul arată că molecula butadienei, în starea fundamentală, este reprezentată prin formulele I şi II, repartiţia electronilor în moleculă fiind mult mai apropiată de I decît de II. Structurile III şi IV, cu sarcini despărţite, nu reprezintă starea fundamentală, dar aranjări electronice corespunzînd acestor structuri apar în moleculele excitate prin absorbţie de cuante de lumină.

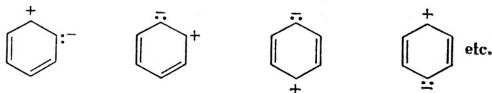
Pentru benzen în starea fundamentală sînt posibile cinci structuri limită, două structuri Kekulé (identice formulelor clasice ale benzenului) şi trei structuri Dewar (propuse de acest autor în 1867):


Structuri Kekulé Structuri Dewar

Structurile Dewar cu legături „inefective" (sau cu electroni impari cu spin opus) în poziţiile diametrale ale moleculei sînt analoage structurilor II (= V) ale butadienei[1]. Afară de acestea, mai sînt posibile structuri cu sarcini

[1] A fost sintetizată o substanţă izomeră cu benzenul, a cărei structură corespunde unei formule Dewar (benzen Dewar, v. p. 324). Moleculele acestui compus se deosebesc însă de „structurile de rezonanţă Dewar", care conform teoriei sînt plane, prin faptul că sînt alcătuite din două planuri ce se întretaie de-a lungul legăturii transanulare.

despărțite, ce nu joacă un rol decît în moleculele excitate, și de aceea pot fi neglijate într-o discuție a structurii stării fundamentale:



Funcția de undă a moleculei benzenului se obține prin combinarea liniară a funcțiilor de undă proprii, ale celor cinci structuri limită posibile:

$$\psi_0 = c_1(\psi_{K_1} + \psi_{K_2}) + c_2(\psi_{D_1} + \psi_{D_2} + \psi_{D_3})$$

Diferitele tipuri de structuri limită apar în ecuația de însumare cu ponderi diferite, determinate de coeficienții c_1 și c_2. Cu cît energia funcției proprii a unei structuri limită este mai joasă, cu atît ea apare cu pondere mai mare în ecuație. Calculul arată că structurile Kekulé au o pondere mult mai mare în ecuația de însumare decît structurile Dewar. În primă aproximație, repartiția electronilor π în molecula benzenului poate fi reprezentată numai prin două structuri Kekulé echivalente.

Starea electronică a moleculei reale, reprezentată prin ψ_0, este mai săracă în energie și deci mai stabilă decît starea electronică reprezentată prin oricare din funcțiile ψ ale structurilor limită. Diferența dintre energia uneia din structurile limită (de ex. o structură Kekulé a benzenului) și energia moleculei reale, calculată din ψ_0, se numește *energie de rezonanță*. Ea este o măsură a stabilității mai mari a moleculei reale, în raport cu o moleculă ipotetică în care distribuția electronică ar fi aceeași ca în structura limită considerată. Repartizarea electronilor din molecula reală este cea mai stabilă dintre toate repartizările electronice posibile sau imaginabile. Ea nu corespunde nici uneia din structurile limită, reprezentate prin formule conforme teoriei clasice a structurii. Energia de rezonanță este energia ce s-ar degaja atunci cînd o moleculă ipotetică, posedînd una din structurile limită, ar trece în molecula reală.

În teoria orbitalilor moleculari se calculează o mărime similară, *energia de delocalizare*, care este o măsură a stabilizării dobîndite de moleculă prin distribuția electronilor π în orbitali moleculari extinși. Valorile numerice ale celor două mărimi, calculate pe căi diferite, sînt practic aceleași.

Cum calculele mecanic cuantice bazate pe metoda legăturilor de valență (ca și cele bazate pe metoda orbitalilor moleculari) nu pot fi efectuate decît la molecule simple, s-a dezvoltat o teorie calitativă empirică, prezentînd unele analogii cu metoda legăturilor de valență, numită *teoria rezonanței*. Principalul postulat al acestei teorii poate fi astfel enunțat: orice moleculă ce poate fi reprezentată prin mai multe formule de structură (încercînd fiecare să redea una din repartițiile posibile ale electronilor π între atomii moleculei) nu este corect reprezentată prin nici una din aceste structuri, ci numai printr-o suprapunere sau combinare a lor (L. Pauling). Teoria rezonanței se folosește deci de structuri limită întocmai ca și metoda matematică din care se inspiră.

Structurile limită reprezintă stări electronice extreme, neatinse de molecule în starea fundamentală, dar nu imposibile în moleculele excitate sau în cursul unei reacții chimice. Prin suprapunerea structurilor limită, fiecare cu ponderea ei specifică, se obține o reprezentare calitativă corectă a repartiției electronilor în molecula reală[1]. Aceasta poate fi, după caz, mai apropiată de una din structurile limită sau exact intermediară între ele. Deși moleculele, în starea fundamentală, au o repartiție a electronilor diferită de aceea din oricare dintre structurile limită, ele pot adopta, în momentul unei reacții și sub influența directă a reactantului, prin deplasări electromere, o repartiție electronică corespunzînd uneia din structurile limită (efect E_d, v. p. 53). Forma aceasta calitativă a teoriei rezonanței coincide cu teoria mezomeriei (p. 73).

La folosirea metodei de reprezentare a repartiției electronilor prin structuri limită se poate ușor comite o greșeală de principiu. Din cele spuse mai sus rezultă clar că structurile limită nu corespund unei realități fizice. Nu poate exista deci nici o relație cauzală între structurile limită fictive și structura reală a moleculei; structurile limită nu pot determina repartiția efectivă a electronilor între atomii ce compun molecula. Cînd se vorbește despre „contribuția mai mare sau mai mică a structurilor limită la starea reală a moleculei“, se poate ușor crea imaginea greșită a unei astfel de relații cauzale. Posibilitatea creării unei asemenea confuzii crește și mai mult atunci cînd se folosesc expresii ca aceea de „hibrid de rezonanță“, care evocă imaginea unei deformări și întrepătrunderi a structurilor limită, analoagă hibridizării orbitalilor atomici. Tot atît de puțin există un fenomen fizic al „rezonanței electronilor în moleculă, între structurile limită“ (v. p. 67). De aceea este preferabil ca asemenea expresii să fie evitate, chiar atunci cînd sîntem perfect conștienți de caracterul imaginar al structurilor limită. Structurile limită sînt numai niște mijloace artificiale sau formule, utilizate pentru a reprezenta o anumită stare electronică. Chiar atunci cînd molecula poate fi reprezentată prin mai multe formule, nu există decît o singură stare electronică a moleculei. Cu această precizare, metoda folosirii mai multor structuri limită pentru descrierea sistemelor conjugate rămîne o metodă de valoare incontestabilă.

Este de remarcat că stabilizarea prin rezonanță este o proprietate caracteristică a sistemelor conjugate, independentă de teoria rezonanței și de orice altă teorie. De aceea, independent de energia de rezonanță sau de energia de delocalizare rezultate din calcule mecanic cuantice, se poate determina experimental o mărime fizică numită *energie de stabilizare prin conjugare* sau mai scurt *energie de conjugare*. Energia de conjugare se definește ca diferența dintre energia corespunzînd unei structuri limită și energia reală a moleculei (v. un exemplu, p. 135).

Din teoriile mecanic cuantice, rezultă că împărțirea rigidă a legăturilor covalente în simple, duble și triple este o simplificare excesivă a realității; în afară de asemenea legături, există și tipuri intermediare de toate gradele posibile. În molecula benzenului, care după cum s-a arătat mai sus poate fi

---

[1] Dacă s-ar reprezenta pe filme fotografice densitățile de electroni ale legăturilor π, ale structurilor limită, prin înnegriri de intensități diferite, s-ar obține o reprezentare corectă a repartiției electronilor π în moleculă, suprapunînd filmele corespunzînd tuturor structurilor limită.

reprezentată destul de exact prin două structuri limită echivalente de tip Kekulé, legăturile C—C au 50% caracter de dublă legătură. Situaţia este mai complicată la butadienă, unde legătura dintre atomii 2 şi 3 posedă neîndoielnic un anumit caracter de dublă legătură, a cărei mărime nu decurge însă în mod simplu din forma calitativă a teoriei. În alţi compuşi conjugaţi ciclici, cum sînt naftalina, antracenul etc., legăturile au de asemenea un caracter parţial de dublă legătură, ce nu reprezintă exact 50% legătură dublă. Sînt două căi pentru a stabili *caracterul de dublă legătură* în asemenea compuşi, una prin calcul mecanic cuantic, alta bazată pe o relaţie empirică între caracterul de dublă legătură şi lungimea legăturii respective (v. p. 87).

O altă concluzie importantă este următoarea: toate legăturile ce compun un sistem conjugat avînd caracter de dublă legătură, iar dublele legături avînd configuraţie plană (p. 70), *întregul sistem conjugat tinde să adopte configuraţie plană.* În această configuraţie, interacţiunea între electronii π sau între electronii π şi p este maximă, iar energia potenţială a electronilor este minimă.

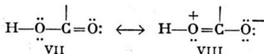
Metoda de formulare cu ajutorul structurilor limită prezintă, pe lîngă avantajul de a folosi formule de structură obişnuite, şi pe acela al unei mai mari precizii în exprimare; ea permite să se reprezinte extinderea electronilor π în acele regiuni ale moleculei unde efectiv densitatea lor este mai mare. Săgeata cu două vîrfuri, folosită adesea, este destinată să arate că repartiţia electronilor este intermediară între repartiţiile reprezentate de formulele între care este plasată (v. mai jos).

Un dezavantaj al metodei de formulare cu ajutorul structurilor limită este numărul mare de structuri ce trebuie luate în consideraţie la moleculele mai complicate şi dificultatea întîmpinată uneori de a stabili căreia dintre structurile limită îi revine ponderea cea mai mare.

În legătură cu aceasta este util să se facă deosebire între două tipuri de conjugare, numite *conjugare izovalentă* şi *conjugare slabă* sau *deschisă* (R. S. Mulliken, 1958). Sistemele din prima categorie se caracterizează prin două sau mai multe structuri limită echivalente. Se întîlnesc exemple atît printre compuşii cu conjugare π-π, ca benzenul şi ceilalţi compuşi aromatici, cît şi printre compuşii cu conjugare p-π, cum este ionul de carboxilat:

La sistemele de acest fel, structurile limită, echivalente între ele, reprezintă stări electronice de energie egală (mult diferite de starea electronică efectivă a moleculei). De aceea, energia de conjugare are valori mari (36 kcal/mol la benzen). La asemenea sisteme, stabilirea structurilor limită nu prezintă de obicei nici o dificultate.

La conjugarea deschisă de tip π-π, una din structurile limită reprezintă o stare electronică mai apropiată de a moleculei reale decît oricare dintre celelalte. Un exemplu tipic este butadiena. Repartiţia electronilor în starea fundamentală a acestui compus este mult mai exact reprezentată prin structura clasică I, decît prin celelalte trei (v. p. 76). În consecinţă, energia de conjugare este mică (2—3 kcal/mol). Acelaşi lucru este adevărat şi pentru compuşii cu conjugare deschisă de tip p-π, cum este carboxilul neionizat, în care repartiţia electronilor este reprezentată prin structurile:

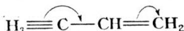


Şi în cazul acesta, structura clasică, VII, cu valenţe normale şi fără sarcini despărţite, este mai apropiată de repartiţia electronică reală din moleculă. De aceea, de cele mai multe ori este suficient să se ia în consideraţie numai această structură.

Structurile limită folosite pentru descrierea unei molecule conjugate trebuie să fie compuse din aceiaşi atomi, uniţi prin legături σ de acelaşi fel, deosebindu-se numai prin repartiţia

electronilor π sau p. Sînt mai stabile structurile limită cu numărul maxim de duble legături și numărul minim de sarcini despărțite sau electroni necuplați. Stabilizarea prin conjugare este cu atît mai mare, cu cît structurile limită diferă mai puțin (structural și energetic) unele de altele și ea este maximă, cînd structurile limită sînt echivalente între ele (ca în benzen).

Hiperconjugare. În moleculele în care grupe metil (sau alte grupe alchil posedînd legături C—H) sînt vecine cu o legătură dublă, o legătură triplă sau un inel benzenic, proprietățile fizice și chimice suferă unele modificări, comparabile cu acelea care ar apărea dacă s-ar produce o conjugare între legăturile simple C—H și legăturile duble C=C sau inelele aromatice (J. W. Backer și W. S. Nathan, 1935):



Interpretarea aceasta numită *hiperconjugare* sau *conjugare* σ-π întîmpină în prezent critici justificate. Efectele atribuite hiperconjugării se explică, într-o mare măsură, prin diferențe de hibridizare ale atomilor de carbon (M. J. S. Dewar, 1960).

II. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE COMPUȘILOR ORGANICI. RELAȚII ÎNTRE PROPRIETĂȚI ȘI STRUCTURĂ

Determinarea proprietăților fizice ale compușilor chimici este importantă, în primul rînd, pentru identificarea și caracterizarea lor, în vederea utilizării lor practice actuale sau potențiale. Proprietățile fizice ale compușilor organici sînt folosite apoi, din ce în ce mai des și cu deosebit succes, pentru stabilirea structurii lor. Metoda obișnuită, fundamentală, a chimiei organice, pentru determinarea structurii moleculelor, se bazează pe transformările chimice ale substanțelor (p. 6). Prin metodele fizice se confirmă în general rezultatele cercetării chimice, dar se obțin și informații despre structura moleculelor, de natură complet diferită de cele ce se pot dobîndi prin metoda chimică.

Operația esențială în aplicarea oricărei metode fizice este efectuarea unei măsurători. Condițiile în care se fac aceste măsurători sînt, de obicei, astfel alese, încît moleculele substanței să nu fie distruse (excepție fac măsurătorile termochimice).

Mărimile măsurate (lungimi, unghiuri, greutăți, volume, temperaturi) nu servesc direct la stabilirea structurii, ci ele sînt supuse unei interpretări teoretice, ce diferă firește de la caz la caz. Unele metode fizice conduc la cunoașterea geometriei moleculelor (astfel se determină distanțe interatomice și unghiuri de valență prin metoda interferenței razelor X sau a difracției electronilor); altele dau indicații cu privire la stările de energie ale moleculelor (metodele spectroscopice și termodinamice); altele, în sfîrșit, conduc la stabilirea unor *funcții moleculare*, care cuprind într-o expresie matematică două sau mai multe mărimi fizice caracteristice ale substanței. Aceste funcții moleculare (de ex. polarizația electrică, susceptibilitatea magnetică, refracția moleculară, energia liberă de formare etc.) sînt în relații cantitative cu structura substanței.

1. DISTANȚE INTERATOMICE ÎN COMPUȘII ORGANICI. GEOMETRIA MOLECULELOR ORGANICE

Difracția razelor X în cristale. Razele X sînt, după cum se știe, unde electromagnetice transversale, de aceeași natură ca lumina, dar cu lungimea de undă mult mai mică (10^{-7} —10^{-9} cm, față de 10^{-5} cm la lumina vizibilă). Cînd razele X lovesc particulele materiale (atomi sau ioni) din planurile unei rețele cristaline, fiecare particulă devine centrul de emisiune al unei unde luminoase sferice. Efectul acesta este produs de straturile de electroni din jurul fiecărui atom (v. mai departe). Razele emise interferează, intensificîndu-se în anumite direcții și anihilîndu-se în altele. Direcțiile acestea sînt determinate de unghiul de incidență a razelor X și de distanța dintre planurile de atomi paralele ale cristalului. Se obține astfel, pe un film fotografic, un număr de pete sau inele (după cum se lucrează cu un cristal unic sau cu o pulbere cristalină presată într-o pastilă), din care se pot determina distanțele dintre planurile de atomi ale cristalului.

Din pozițiile petelor sau inelelor pe fotografia de raze X se calculează *dimensiunile celulei elementare.* Acestea pot servi pentru o determinare foarte exactă a greutății moleculare, fiind nevoie pentru aceasta să se mai cunoască densitatea substanței și numărul de molecule din celula elementară. Acest număr (întreg și mic, de obicei 1, 2, 4, 6 etc.) se află o dată cu *determinarea grupei spațiale (cristalografice) și a simetriei moleculei.* Această nouă determinare necesită date ajutătoare cu privire la polaritatea cristalului, date ce se obțin prin măsurători piezo- sau piroelectrice sau prin figuri de coroziune pe suprafețele cristalului. Urmează apoi *determinarea poziției generale a moleculelor în celula elementară,* care de asemenea necesită cunoașterea unor proprietăți fizice ale cristalului, ca habitus, clivaj, dar mai ales anizotropia optică sau magnetică. Anizotropia cristalului (în cazul unui cristal molecular) este determinată de anizotropia moleculelor, iar anizotropia moleculelor depinde, în ultima instanță, de forma lor alungită, plată sau rotundă-compactă (în ultimul caz moleculele fiind cvasi-izotropice). Se pot elimina astfel anumite forme ale moleculelor, ce nu corespund proprietăților fizice măsurate.

O dată pozițiile aproximative ale moleculelor în cristal cunoscute, se poate trece la *determinarea poziției atomilor,* adică la determinarea coordonatelor atomilor în celula elementară. Pentru aceasta se urmează un procedeu laborios de aproximații succesive, calculîndu-se intensitățile petelor de interferență care ar rezulta dacă atomii ar avea anumite poziții. Munca aceasta este ușurată dacă se cunoaște aproximativ structura moleculelor, prin determinări chimice obișnuite.

Rezultate mult mai exacte se obțin însă prin determinarea *densității electronilor* în cristal (sinteză Fourier). În aplicarea acestei metode este necesar să se determine capacitatea integrală de reflexie pentru razele X a cît mai multor planuri de atomi din rețea, care este funcție de numărul de electroni din atomi și unghiul de reflecție.

După un procedeu mai nou se aplică analiza Fourier și în faza premergătoare, a determinării poziției atomilor, ajungîndu-se prin aceasta la o soluție unică, fără să fie necesară vreo cunoștință anterioară despre structura moleculei. Metoda comportă multe calcule pentru o substanță. Rezultatele se redau sub formă de diagrame (de obicei proiecții bidimensionale), în care curbele închise unesc punctele de egală densitate electronică (exprimată în electroni pe un angström cub), în același mod în care curbele de nivel ale unei hărți trec prin toate punctele de egală altitudine. Din asemenea diagrame (fig. 23) se pot măsura direct distanțele interatomice și unghiurile de valență. Distanțele interatomice astfel determinate sînt valori medii ale pozițiilor pe care le adoptă atomii în cristale, în urma mișcărilor lor termice.

Chiar înainte de a ajunge la acest înalt grad de perfecțiune, metoda razelor X a condus la rezultate de cea mai mare importanță pentru chimie, cum este de exemplu precizarea noțiunilor de electrovalență și covalență.

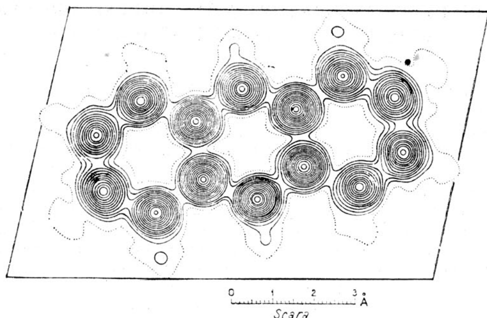


Fig. 23. Diagrama Fourier a moleculei de antracen. Curbele densităților de electroni sînt trasate la intervale de jumătate de electron pe angström cub. Densitatea de electroni este maximă în apropierea fiecărui nucleu și scade spre exterior, dar păstrează valori finite între atomii legați covalent. Ieșiturile curbelor exterioare indică locul atomilor de hidrogen.

Pe bază electrodinamică clasică s-a putut demonstra că difracția razelor X este produsă de electronii atomilor și că intensitatea fasciculelor de raze X este proporțională cu numărul electronilor (Debye, 1918). Mai tîrziu, cu ajutorul sintezei Fourier, s-a putut arăta că, în cristalul de NaCl atomul de clor are grupați în jurul său 17,84 electroni, iar atomul de sodiu, 10,08 electroni, valori foarte apropiate de cele teoretice, 18 și 10 electroni pentru cei doi ioni. În spațiul dintre ionii Na^+ și Cl^-, densitatea de electroni este, practic, zero.

Pentru chimia organică prezintă un interes deosebit structura cristalină a formelor alotropice ale carbonului. Prin analiză Fourier s-a dovedit că în *rețeaua diamantului* fiecare atom de carbon este legat covalent de alți patru atomi, repartizați în jurul său în modul cel mai uniform posibil, adică tetraedric (fig. 24*a*). Densitatea de electroni dintre doi atomi vecini a fost

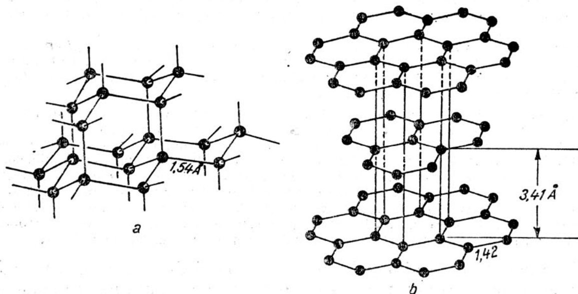


Fig. 24. Rețeaua diamantului (*a*) și a grafitului (*b*).

găsită egală cu 1,84 electroni, ceea ce coincide, în limita erorilor experimentale, cu valoarea teoretică 2. Distanţa dintre atomii de carbon este de 1,54 Å, practic egală cu distanţa legăturii C—C din compuşii organici saturaţi. Se poate deci conchide că natura legăturii C—C este aceeaşi în diamant şi de ex. în alcani. Întregul cristal al diamantului formează o moleculă uriaşă. Aşa se explică neobişnuita stabilitate a acestei reţele, manifestîndu-se prin punctul de topire înalt, duritatea mare etc.

Reţeaua grafitului are simetrie hexagonală (fig. 24*b*). Atomii sînt situaţi în planuri paralele în care ocupă colţurile unor hexagoane regulate, la distanţa de 1,42 Å, unul de altul. Fiecare atom de carbon are trei vecini mai apropiaţi, în acelaşi plan cu el. Distanţa dintre planurile de atomi (3,4 Å) este mult mai mare decît distanţa dintre atomii din acelaşi plan. Această distanţă mare dovedeşte că planurile nu sînt legate între ele prin legături covalente, ci prin forţe slabe de tip van der Waals (v. p. 17). Aşa se explică planurile de clivaj la cristalul de grafit. În schimb, fiecare din planurile de atomi formează cîte o moleculă „infinită".

Prin cercetarea unui mare număr de substanţe cristalizate (dintre care unele vor fi descrise în partea specială a acestui tratat) s-a ajuns la constatarea că cele trei tipuri esenţiale de legături chimice ce pot apărea într-un cristal se deosebesc între ele prin distanţele lor. Cea mai scurtă este legătura covalentă care este şi cea mai puternică. Legăturile covalente dintre elementele din perioada 2 variază între 1,2—1,8 Å. Ionii monoatomici ai elementelor din perioada 2 se găsesc, în cristalele ionice, la distanţe de 2,0—2,5 Å unii de alţii (distanţele între ionii elementelor din perioadele superioare sînt mai mari, de ex. 2,8 Å la NaCl; 3,3 Å la KBr). Cele mai mici distanţe între moleculele unui cristal molecular (unite prin forţe van der Waals) sînt de 3,3—4,0 Å (v. şi p. 89).

Metoda razelor X are unele limitări. Difracţia razelor X în cristal fiind proporţională cu numărul electronilor fiecărui atom, urmează că atomii sau ionii înconjuraţi de un număr mic de electroni vor fi greu de decelat, mai ales atunci cînd sînt vecini cu atomi bogaţi în electroni, care acoperă difracţia produsă de ei. Astfel, cu ajutorul acestei metode, ionul de litiu (cu 2 electroni) nu poate fi pus în evidenţă alături de ionul de iod (54 electroni) în cristalul iodurii de litiu.

Difracţia electronilor în substanţe organice gazoase. S-a arătat în alt loc că electronii în mişcare se comportă ca unde, lungimea de undă fiind funcţie numai de viteza lor (conform ecuaţiei 5, p. 57). Un fascicul de electroni suferă, cînd străbate o substanţă, difracţii similare celor observate la razele X. Acestea pot servi, ca şi razele X, la determinări de structură. Cum electronii sînt absorbiţi mult mai puternic decît razele X, metoda difracţiei electronilor se aplică cu deosebit succes la substanţe gazoase, în timp ce în cazul substanţelor solide sînt necesare straturi foarte subţiri. Metoda difracţiei electronilor constituie astfel o completare preţioasă a metodei razelor X, aplicabilă numai la starea solidă.

Se lucrează de obicei cu electroni cu viteză mare produşi de un catod incandescent şi acceleraţi cu un potenţial de 10 000—40 000 volţi, într-un aparat în care domneşte vid înaintat. Printr-un orificiu se introduce un curent de vapori ai substanţei, în direcţie perpendiculară pe fasciculul de electroni. Vaporii sînt îndepărtaţi repede, cu ajutorul unei pompe, pentru a menţine vidul. Electronii ce au suferit difracţie formează pe o placă fotografică imagini asemănătoare celor obţinute cu raze X. Ecuaţiile, cu ajutorul cărora aceste imagini pot fi folosite pentru determinarea de distanţe interatomice, sînt aceleaşi ca în cazul razelor X (care suferă şi ele difracţii la trecerea lor printr-un gaz; P. Debye, 1915). Cum însă interacţiunea electronilor cu moleculele gazului este mult mai intensă decît a razelor X, iar efectul fotografic al elec-

tronilor este mult mai puternic, timpul de expunere, în cazul difracției electronilor, este de o fracțiune de secundă, față de cîteva ore la razele X (din această cauză difracția razelor X în gaze nu are aplicații practice). Cu ajutorul ecuațiilor menționate se determină o curbă în care apar maximele nete ale difracțiilor. Se calculează apoi diferite curbe teoretice pentru toate structurile posibile ale moleculei și se verifică dacă una din aceste curbe coincide cu cea experimentală.

Metoda difracției electronilor (în varianta descrisă aici) se deosebește de metoda razelor X prin aceea că difracția nu este produsă de straturile de electroni ale atomilor, ci de nucleele înseși. Cum determinările se fac asupra unor molecule în fază gazoasă, la presiune mică, deci asupra unor molecule izolate, dispar complicațiile datorite influențelor reciproce ale moleculelor în cristal.

Metoda difracției neutronilor se aplică la cristale, la fel ca metoda razelor X, dar permite, spre deosebire de aceasta, detectarea și localizarea atomilor ușori, ca litiul și mai ales hidrogenul. Difracția neutronilor este produsă, ca și difracția electronilor, de nucleele atomilor.

Mai pot fi determinate distanțe interatomice cu ajutorul *spectrelor moleculare* (spectre de microunde și infraroșii). Metodele acestea întrec în precizie cu mult pe toate celelalte, dar sînt limitate în aplicarea lor la anumite tipuri de molecule simple, după cum se va arăta mai departe (p. 94).

Prin metodele menționate mai sus au fost efectuate *analize de structură* la un număr foarte mare de compuși organici. Măsurarea de distanțe interatomice și unghiuri de valență a făcut posibilă stabilirea formelor geometrice exacte ale moleculelor, confirmînd în general rezultatele cercetării chimice, la substanțele cu structuri complicate (de ex. la zaharoză și la penicilină; fig. 25), iar uneori a permis chiar stabilirea structurii în cazuri în care metoda chimică nu reușise să ajungă la rezultate concludente (de ex. la stricnină și vitamina B_{12}) sau indicase o cale greșită (la steroide). De asemenea a fost rezolvată, prin metoda razelor X, o problemă fundamentală stereochimică, aceea a configurației absolute a acidului tartric (p. 32) și a fost confirmată structura elicoidală a catenei proteinelor, dedusă pe bază teoretică.

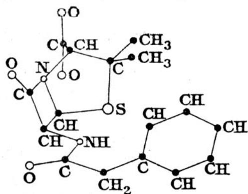


Fig. 25. Structura moleculei de penicilină (benzil-penicilină) stabilită prin analiza cristalelor sării de sodiu cu raze X.

Pe lîngă aceste rezultate de mare importanță practică, măsurătorile de distanțe și unghiuri interatomice au condus la unele relații de ordin mai general.

Relații între lungimea și natura legăturilor covalente. Efectuarea unui mare număr de măsurători a dus la concluzia că în moleculele ce nu conțin legături conjugate, distanțele interatomice depind numai de natura atomilor respectivi și nu sînt influențate de ceilalți atomi din moleculă. Din tabelele 4 și 5 se vede că legăturile C—C, C—Cl, C—H, O—H etc. au lungimi aproape

constante în moleculele cele mai variate. La fel şi legăturile duble şi triple (care sînt însă mai scurte decît legăturile simple, între atomi de acelaşi fel). Rezultă de aici că distanţele interatomice, în moleculele fără legături conjugate, sînt proprietăţi aproximativ aditive ale atomilor.

Tabela 4

Lungimile legăturilor în molecule fără legături conjugate[1]

Legătura	Lungimea în Å	Legătura	Lungimea în Å
Legătura C—C *în:*		*Legătura* C—Br *în:*	
Diamant	1,5445	Brometan	1,91
Etan	1,538	Tetrabromură de carbon	1,91
Alcani (medie)	1,54		
Ciclopentan	1,539	*Legătura* C—I *în:*	
Ciclohexan	1,54		
Acetaldehidă	1,500	Iodoform	2,12
Acid acetic	1,54		
(±)-Alanină	1,54	*Legătura* C—O *în:*	
Legătura C=C *în:*		Metanol	1,427
Etenă	1,335	1-Butanol	1,43
C=C (medie)	1,335	Etilenglicol	1,43
		Dimetil-eter	1,417
Legătura C≡C *în:*		Tetrahidrofuran	1,43
Acetilenă	1,204	Dioxan	1,43
Propină	1,207	Vinil-eter	1,40
Diacetilenă	1,205	Acid formic	1,343
		Paracetaldehidă	1,43
Legătura C—H *în:*		*Legătura* C=O *în:*	
Metan	1,094		
CH_3 şi CH_2 în alcani	1,10—1,11	Formaldehidă	1,225
Etenă	1,079	Acetaldehidă	1,215
Acetilenă	1,057	Glioxal	1,20
Benzen	1,083		
CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3I	1,11	*Legătura* C—N *în:*	
Formaldehidă	1,09		
Acetaldehidă	1,086	Nitrometan	1,47
Acid cianhidric	1,065	Metilamină	1,474
		Trimetilamină	1,472
Legătura C—F *în:*		Formamidă	1,36
		Diazometan	1,47
Fluormetan	1,384	Metilazidă	1,47
Difluormetan	1,36		
		Legătura C≡N *în:*	
Legătura C—Cl *în:*			
		Acid cianhidric	1,156
Clormetan	1,781	Acetonitril	1,157
Cloroform	1,758		
Cloretan	1,778	*Legătura* C—Si *în:*	
1,2-Dicloretan	1,76		
Cloral	1,76	CH_3—SiH_3	1,867

[1] Determinări făcute prin metodele difracţiei electronilor şi a spectrelor în infraroşu, Raman şi de microunde. Precizia determinărilor este de cca. ±0,005 Å.

Tabela 5

Lungimi medii ale principalelor legături covalente (neconjugate)

Legătura	Lungimea în Å	Legătura	Lungimea în Å	Legătura	Lungimea în Å
C—C	1,54	C—O	1,43	O—H	0,96
C=C	1,33	C=O	1,21	N—H	1,01
C≡C	1,20	C—S	1,82	N—N	1,41
C—H	1,09—1,06	C—N	1,47	N=N	1,24
C—F	1,38	C=N	1,27	N≡N	1,09
C—Cl	1,78	C≡N	1,15	N—O	1,37
C—Br	1,91	C—P	1,87	N=O	1,22
C—I	2,12				

Tabela 6

Raze covalente (în angströmi)

Atomul	Legat simplu	Legat dublu	Legat triplu	Atomul	Legat simplu	Legat dublu	Legat triplu
H	0,30	—	—	O	0,65	0,55	(0,50)
C	0,77	0,665	0,60	S	1,04	0,94	0,88
F	0,64	(0,54)	—	N	0,70	0,60	0,55
Cl	0,99	(0,89)	—	P	1,10	(1,00)	—
Br	1,14	(1,04)	—	Si	1,17	—	—
I	1,33	(1,23)	—				

Dacă (pentru mai multă simplicitate) se reprezintă atomii legaţi covalent sub formă de sfere ce se ating, atunci, conform principiului enunţat mai sus, lungimea unei legături între doi atomi diferiţi, A—B, va fi egală cu media aritmetică a lungimii legăturilor A—A şi B—B. Se pot astfel calcula *raze covalente ale atomilor* în molecule fără legături conjugate. Raza covalentă a atomului de carbon va fi egală cu jumătate din lungimea unei legături simple C—C, iar raza covalentă a atomului de brom cu jumătatea lungimii legăturii din molecula Br_2 (2,28 Å). Lungimea unei legături C—Br, dintr-o moleculă neconjugată, va fi deci $0{,}77 + 1{,}14 = 1{,}91$ Å, iar a unei legături C=O va fi $0{,}665 + 0{,}55 = 1{,}215$ Å. În tabela 6 sînt redate razele covalente ale principalilor atomi apărînd în moleculele organice.

Regula adivităţii lungimilor legăturilor covalente este cu totul aproximativă. Abaterile constatate se datoresc mai ales unor efecte de conjugare între electroni π sau p vecini, sau diferenţelor de hibridizare ale atomilor respectivi. De obicei aceste efecte se suprapun şi, de aceea, sînt greu de deosebit. Lugimea legăturilor covalente este influenţată uneori şi de efecte sterice (îngrămădire de grupe voluminoase la unul sau ambii atomi legaţi). Vom considera aici numai primele două dintre aceste efecte.

Conjugarea tinde să lungească legăturile duble şi să scurteze pe cele simple. Deosebit de clar se prezintă acest efect în cazul conjugării izovalente (p. 79):

legăturile simple și duble devenite, prin acest tip de conjugare, echivalente în ceea ce privește densitatea electronică sînt egale și ca lungime. Astfel cele șase legături C—C din inelul benzenului sînt egale între ele și au lungimea de 1,39 Å; la fel cele două legături C—O din ionul de carboxilat au lungimea de 1,27 Å. Aceasta constituie cea mai convingătoare dovadă că repartiția electronilor în legăturile de acest tip este uniformă. Este de remarcat că lungimile menționate mai sus, pentru legătura C—C din benzen și C—O din carboxilat, nu sînt mediile aritmetice ale lungimilor legăturilor C—C și C=C, respectiv C—O și C=O, ci sînt considerabil mai mici. Această scurtare, dincolo de valorile prevăzute pe bază de aditivitate simplă, este o consecință a stabilizării moleculelor produsă de conjugare.

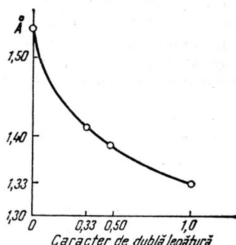


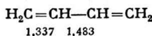
Fig. 26. Relația între lungimea și caracterul de dublă legătură al legăturilor C—C.

Pe baza unor asemenea observații s-a încercat încă de timpuriu (L. Pauling, 1935) să se stabilească o relație între lungimea și *caracterul de dublă legătură* al legăturilor covalente, pornindu-se pentru aceasta de la cîteva valori fixe, ca: lungimea legăturii simple C—C (1,54 Å), a legăturii duble C=C (1,33 Å), a legăturii C—C semidublă din benzen (1,39 Å) și a legăturii C—C 33,3% dublă din grafit (1,42 Å) (în grafit fiecare atom de carbon este legat de alți trei, prin legături de lungime egală; în consecință, fiecare plan de atomi din grafit poate fi reprezentat prin trei structuri limită echivalente, în care 1/3 din legături sînt alternativ duble și 2/3 simple).

Folosind cele patru valori de mai sus se poate trasa o curbă (și calcula ecuația respectivă) reprezentînd relația dintre lungimea și „caracterul de dublă legătură" al unei legături (fig. 26). (O mărime analoagă „caracterului de dublă legătură" este „ordinul de legătură" determinat prin calcul mecanic cuantic.)

Curbele de acest fel au fost folosite pentru a aprecia caracterul de dublă legătură al legăturilor simple cuprinse între două duble legături conjugate. Folosind diagrama din fig. 26, legătura C_2—C_3 din butadienă, cu o lungime de 1,48 Å, are un caracter de dublă legătură de 18%. Vom vedea mai departe că această scurtare a legăturii C_2—C_3 nu este datorită în întregime conjugării.

În moleculele cu conjugare deschisă, influența conjugării asupra modificării dimensiunilor legăturilor este mai puțin evidentă. Astfel, la butadienă, legătura dintre atomii C_2 și C_3 este mai scurtă decît o legătură simplă C—C, fapt care a fost atribuit inițial unei conjugări cu dublele legături vecine (cifrele de sub formulă indică lungimile legăturilor respective, în angströmi, după O. Bastiansen, 1958):

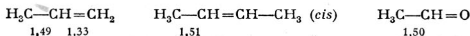

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$$
1,337 1,483

Dacă singura cauză a scurtării legăturii C—C în butadienă ar fi conjugarea, această legătură ar avea, conform curbei din fig. 26, un caracter de dublă legătură, de cca. 18%. În acest caz ar trebui să se observe și o alungire corespunzătoare a dublelor legături. Acestea au însă lungimi practic egale cu ale dublelor legături neconjugate din alchenele simple (v. tabelele 4 și 5). Pare

deci că efectul de conjugare este de mică importanță în molecula butadienei (concluzie ce este confirmată și de alte proprietăți ale acestui compus, în special de energia de conjugare mică).

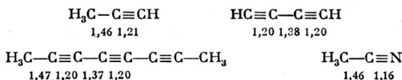
S-a emis de aceea ipoteza foarte plauzibilă că lungimea legăturilor covalente este determinată în mod esențial de tipul de hibridizare al atomilor (M.J.S. Dewar, 1959). În orbitalii hibridizați sp^3, sp^2 și sp, proporția de orbital s este 1/4, 1/3 respectiv 1/2. Potrivit acestei concepții, cu cît un orbital hibrid conține o proporție mai mare de orbital s, sărac în energie, cu atît mai tare atomul atrage electronii săi de legătură (este mai electronegativ), formînd legături σ mai puternice, deci mai scurte.

Dacă interpretarea aceasta este corectă ar trebui ca legătura C—C (legătură sp^3-sp^2) din alchenele simple să fie mai scurtă decît legătura C—C (sp^3-sp^3) din alcani. Experiența confirmă această ipoteză, după cum se poate vedea din următoarele exemple:



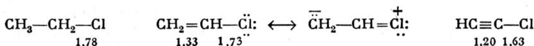
La molecule cu duble legături conjugate de tipul butadienei și a următoarelor două aldehide, contracția legăturii C—C (sp^2-sp^2) este datorită ambelor efecte, de conjugare și hibridizare, care acționează în același sens, fără să fie posibil să se precizeze contribuția fiecăruia din ele:

La legăturile C—C de tip sp^3-sp și sp-sp, contracția este încă și mai pronunțată decît la moleculele conținînd duble legături. După cum se vede, tripla legătură își păstrează lungimea normală (comparați cu datele din tabelă), ceea ce confirmă slaba ei conjugare, în concordanță cu rezultatele comportării chimice:



Efectul de scurtare, datorit hibridizării sp^2 și sp, comparativ cu sp^3, se observă și la legăturile C—H (v. în tabela 4, legătura C—H în alcani, etenă și acetilenă). Legăturile C—H ale benzenului, în care carbonul este hibridizat sp^2, au practic aceeași lungime ca ale etenei.

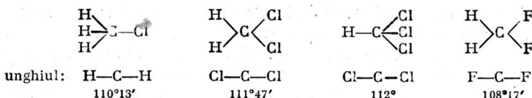
În clorura de vinil (conjugare p-π) se observă o contracție a legăturii C—Cl, datorită, ca și în cazul conjugării π-π, atît unui efect de conjugare cît și unui efect de hibridizare:



O scurtare similară a legăturii C—Cl se observă și la clorbenzen, C_6H_5Cl (1,69 Å).

Unghiuri de valență. Prin metodele descrise mai sus se pot măsura și distanțele dintre doi atomi ai unei molecule, nelegați direct unul de altul. Se pot astfel determina unghiurile pe care le formează între ele legăturile covalente, obținîndu-se date precise despre forma geometrică a moleculelor.

Conform teoriei mecanicii cuantice, unghiurile de valență ale atomului de carbon saturat sînt de 109°28′ (hibridizare sp^3). Măsurători făcute prin metoda difracției electronilor confirmă această prevedere, în limitele erorii experimentale de $\pm 2°$, la o serie de compuși ca: $CH_3CH_2CH_3$, $(CH_3)_4C$, CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_2F_2, $(CH_3)_3CCl$, $C(CH_2OH)_4$. Măsurători foarte exacte, făcute prin metoda microundelor, au dat următoarele rezultate:



După cum se vede, în diclor- și triclormetan, cu toată respingerea puternică dintre atomii de clor, unghiurile de valență nu se abat decît cu cca. 2° de la valoarea corespunzînd tetraedului regulat.

Pentru unghiul H—C=C din etenă, mecanica cuantică prevede o valoare de 120° (hibridizare sp^2). Această valoare este în concordanță destul de bună cu măsurătorile experimentale (prin spectre în infraroșu) care indică 121°19′. La propenă, izobutenă și trimetiletenă au fost găsite însă unghiuri de 124°, probabil din cauza unui efect steric de respingere între grupele metil. La formaldehidă și la acetonă, unghiurile HCH și CCO au fost găsite de cca. 120°.

Forțele care determină orientarea spațială a covalențelor, adică unghiul de valență, sînt mult mai slabe decît forțele de legătură propriu-zise ale covalenței. Studiile spectrelor în infraroșu arată că pentru devierea unei legături covalente, de la orientarea ei normală, cheltuiala de energie este mult mai mică decît pentru alungirea unei covalențe. Așa se explică faptul că unghiurile de valență suferă, în multe molecule, devieri mari de la direcțiile normale, prin compresiunea unor grupe vecine sau prin tensiune datorită ciclizării.

Distanțe între atomi nelegați direct. Moleculele dintr-un cristal molecular se atrag reciproc prin forțe van der Waals; ele nu se pot apropia peste o anumită limită, din cauza forțelor de respingere, acționînd numai la distanțe foarte mici, ce se produc între electronii din straturile exterioare ale atomilor lor. Aceste acțiuni antagoniste determină anumite poziții de echilibru ale moleculelor în cristal, care variază puțin din cauza simetriei proprii a rețelei cristaline. Astfel, distanțele între diferiții atomi de clor, aparținînd unor molecule vecine în cristalul molecular de hexaclorciclohexan, sînt 3,60, 3,77 și 3,82 Å.

Pe baza unor măsurători de acest fel se pot calcula *raze van der Waals*, ale atomilor făcînd parte din molecule diferite. Raza van der Waals a atomului de clor este deci de cca. 1,8 Å. Pentru alți atomi, putînd apărea în regiunile exterioare ale moleculelor, s-au calculat următoarele raze van der Waals: H 1,0—1,2 Å; O 1,4 Å; N 1,5 Å; F 1,35 Å; Br 1,95 Å; I 2,15 Å. Pentru grupele CH_3 și CH_2 razele van der Waals sînt cca. 2,0 Å. Jumătate din grosimea inelului aromatic este 1,8 Å. Cunoașterea razelor van der Waals este utilă pentru aprecierea multor efecte sterice inter- și intramoleculare.

2. SPECTRE DE ABSORBŢIE ALE MOLECULELOR ORGANICE

După cum se ştie, corpurile solide şi lichide incandescente emit *spectre continue*, cuprinzînd toate lungimile de undă posibile între limite largi. Gazele incandescente emit fie *spectre de linii*, în care apar luminoase numai anumite lungimi de undă, fie *spectre de benzi*, în care se disting fîşii luminoase sau benzi, separate prin regiuni întunecoase. Spectrele de linii sînt produse de atomi liberi (*spectre atomice*) şi servesc la determinarea nivelurilor de energie în atomi. Spectrele de benzi sînt *spectre moleculare*; despre acestea tratează prezentul capitol.

Cînd o substanţă este străbătută de lumina unei surse cu spectru continuu, ea absoarbe fie porţiuni întinse ale spectrului (*absorbţie continuă*), fie numai benzi sau chiar linii (*absorbţie selectivă*). Spectrul rezidual, obţinut după străbaterea luminii prin substanţă, se numeşte *spectrul de absorbţie* al substanţei. Spectrele de absorbţie pot fi spectre de linii sau de benzi, ca şi spectrele de emisie (dar din spectrul de absorbţie pot lipsi benzi sau linii ce apar în spectrul de emisie). Spectrele sînt proprietăţi caracteristice ale substanţelor. Ele depind de starea substanţei, spectrele substanţelor lichide sau dizolvate prezentînd benzi mai puţin nete decît spectrele aceloraşi substanţe în stare gazoasă.

Din motive teoretice şi practice, ce vor fi expuse mai departe, se utilizează pentru determinări de spectre trei regiuni spectrale: regiunea microundelor (lungimi de undă, λ, de 0,1—10 cm), regiunea infraroşie (1—25 μ), regiunea vizibilă şi ultravioletă (200—800 mμ).

Spectrele se determină cu ajutorul unor aparate numite *spectrometre*. Acestea sînt de tipuri diferite, după regiunea spectrală pentru care sînt construite. Toate spectrometrele se compun însă din aceleaşi aparate fundamentale: o sursă luminoasă, un recipient pentru substanţă sau celulă de absorbţie (servind drept sursă luminoasă cînd se măsoară un spectru de emisie), un monocromator, un detector şi un dispozitiv de măsură şi înregistrare a efectelor detectate (v. fig. 27). Uneori celula de absorbţie se plasează după monocromator.

În regiunea spectrală a microundelor (0,1—10 cm) se utilizează drept sursă de radiaţii un tub electronic de construcţie specială, numit clistron, care produce microundele într-o cavitate rezonantă sau ghid de unde. Clistronul se distinge de toate celelalte surse luminoase prin faptul că emite radiaţii perfect monocromatice, aşa că utilizarea unui monocromator devine inu-

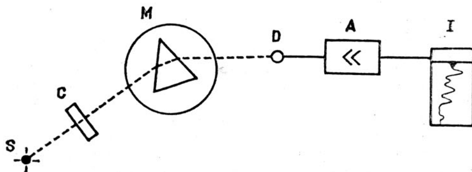


Fig. 27. Schema unui spectrometru (pentru absorbţie).
S — sursă luminoasă; *C* — recipient pentru substanţă; *M* — monocromator; *D* — detector; *A* — amplificator; *I* — dispozitiv de înregistrare.

tilă. În regiunea infraroşie servesc ca surse luminoase vergele de oxizi greu fuzibili (Zr, Th, Ce, surse Nernst) sau de carbură de siliciu (globar), încălzite electric la cca. 1500°. În regiunea vizibilă-ultravioletă se folosesc lămpi cu arc sau cu incandescenţă, precum şi tuburi de descărcări electrice, cum sînt tuburile de hidrogen care dau spectre continue.

Celula de absorbţie trebuie să aibă ferestre de material transparent pentru radiaţia utilizată, de ex. NaCl sau KBr în infraroşu, sticlă în vizibil şi cuarţ în ultraviolet. Celulele pentru microunde au ferestre de mică sau sticlă plexi, iar pereţii trebuie să fie buni conducători pentru curenţi de înaltă frecvenţă.

În celulele de absorbţie pentru spectrele de microunde, substanţa este conţinută în stare gazoasă, la presiune foarte joasă (0,1—0,001 mm col. Hg). Determinarea spectrelor în infraroşu şi ultraviolet se poate face la substanţe gazoase, lichide, soluţii, sau chiar în stare solidă.

Monocromatorul are scopul de a separa radiaţia în spaţiu, după lungimi de undă. Dispozitivul dispersant este o prismă sau o reţea de difracţie. Materialul pentru construirea prismei se alege astfel încît să fie transparent şi să posede o mare putere de dispersie pentru regiunea spectrală respectivă:

Regiunea spectrală	*Lungimea de undă λ*	*Materialul prismei*
Ultraviolet de vid	100— 200 mμ	CaF_2 sau LiF
Ultraviolet	200— 400 mμ	Cuarţ, NaCl
Vizibil şi infraroşu apropiat	400—2000 mμ (2 μ)	Sticlă
Infraroşu	2— 6 μ	LiF
	5—15 μ	NaCl
	15—25 μ	KBr

Pentru a putea fi măsurată, radiaţia ce a traversat substanţa trebuie transformată într-o altă formă de energie. La spectrele de microunde se utilizează detectoare cu cristale de germaniu sau siliciu şi sisteme de amplificare electronică. Măsurarea frecvenţei se face prin metodele tehnicii de radio. În regiunea infraroşie servesc pentru detectare termoelemente, iar în regiunea vizibilă şi ultravioletă, celule fotoelectrice. Curentul produs de aceste instrumente este înregistrat, de obicei după o amplificare corespunzătoare, obţinîndu-se curbe de absorbţie ca aceea din fig. 30. Pentru regiunea vizibilă şi ultravioletă se utilizau înainte plăci fotografice, pentru cea dintîi, chiar ochiul.

În măsurătorile spectrale se folosesc, pentru *lungimea de undă* , λ, următoarele unităţi de măsură:

$$1\ \mu = 10^{-3}\ \text{mm} = 10^{-4}\ \text{cm}$$

$$1\ \text{m}\mu = 10^{-3}\ \mu = 10^{-7}\ \text{cm}$$

$$1\ \text{Å} = 10^{-1}\ \text{m}\mu = 10^{-8}\ \text{cm}$$

Frecvenţa, **ν**, a luminii, sau numărul de oscilaţii pe secundă, se defineşte prin ecuaţia:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

în care c este viteza luminii în vid (cca. $3 \cdot 10^{10}$ cm/s); unitatea de măsură pentru ν este s^{-1}, numită şi hertz (Hz).

O altă mărime utilizată, *numărul de undă*, ν′, se defineşte:

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

şi se exprimă în cm^{-1}.

Pentru a indica poziția benzilor de absorbție în curbele spectrale se obișnuiește, din motive practice, să se utilizeze unități diferite. Pentru spectrele din regiunea ultravioletă și vizibilă se folosește lungimea de undă în mμ sau în Å. Pentru regiunea infraroșie se utilizează numerele de undă, ν' (în cm^{-1}), iar pentru regiunea microundelor, frecvențele, ν, redate de obicei în MHz (1 megahertz = 10^6 hertz). Regiunea spectrală a microundelor, în care se situează frecvențele absorbite de moleculele organice, este aceea dintre 3 000—300 000 MHz (cca. 0,1—10 cm).

Întocmai ca și în atomi, energia se absoarbe și se emite, în molecule, în cuante de energie:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

în care h este constanta lui Planck. Energia unei cuante fiind proporțională cu frecvența și invers proporțională cu lungimea de undă, ea variază enorm de mult în diferitele regiuni spectrale. Astfel ΔE este de ordinul 200 kcal/mol în ultravioletul depărtat, 100 kcal/mol în ultraviolet, 50 kcal/mol în vizibil, 5 kcal/mol în infraroșu și 10^{-3} kcal/mol în regiunea microundelor.

Mărimea $h\nu$ se exprimă de obicei în ergi și se referă la o singură moleculă. Pentru a o transforma în unitățile uzuale în chimie (kcal/mol), se înmulțește cu numărul lui Avogadro, N, și se împarte la echivalentul mecanic al caloriei, q:

$$\frac{h\nu N}{q} = \frac{hcN}{q\lambda} = \frac{(6{,}626 \cdot 10^{-27})\,(3 \cdot 10^{10})\,(6{,}023 \cdot 10^{23})}{(4{,}184 \cdot 10^{7})\,\lambda} = \frac{2{,}86 \cdot 10^{-3}}{\lambda}\ \text{kcal/mol} \quad (2)$$

Un număr de undă de 1 cm^{-1} corespunde unei energii de $2{,}86 \cdot 10^{-3}$ kcal/mol (sau $1{,}2395 \cdot 10^{-4}$ eV).

O cuantă de lumină reprezintă, în diferitele regiuni ale spectrului, următoarele energii:

Regiunea spectrală	λ	kcal/mol
Microunde	1 cm = 10 000 μ	$2{,}86 \cdot 10^{-3}$
Infraroșu depărtat	100 μ	0,286
Infraroșu apropiat	1 μ = 10 000 Å.	28,6
Limita roșie a vizibilului	800 mμ	35,8
Galben	570 mμ	50
Limita violetă a vizibilului	400 mμ	70
Ultraviolet	200 mμ	140
Ultraviolet de vid	150 mμ	193

Spectre moleculare. Într-un atom excitat prin absorbția unei cuante de energie radiantă, electronul suferă o tranziție la un nivel de energie superior. Prin revenire la nivelul inițial se emite o cuantă de energie egală cu cea absorbită. Atomul nu poate absorbi dintr-un spectru continuu (și nu poate deci emite) decît numai anumite frecvențe proprii, determinate de nivelurile sale de energie (așa cum un diapazon absoarbe un sunet și vibrează prin rezonanță numai dacă frecvența acestui sunet coincide cu propria sa frecvență).

În mod similar se absoarbe (și se emite) energia radiantă și în molecule, cu deosebirea că aici absorbția de energie nu produce o schimbare numai în *energia electronică*, ci și în *energia vibratorie*, precum și în *energia rotatorie* a moleculei. Modificarea energiei vibratorii produce mici deplasări ale atomilor din moleculă, în raport cu pozițiile lor de echilibru. Modificarea energiei ro-

tatorii determină o schimbare a vitezei de rotaţie a moleculei. Aceste modificări ale energiei în molecule sînt cuantificate, aşa că, în afară de *niveluri de energie electronică*, caracterizate prin numere cuantice electronice ($n = 1, 2, 3, \ldots$), moleculele se caracterizează şi prin *niveluri de energie vibratorie* ($v = 0, 1, 2, \ldots$) şi prin *niveluri de energie rotatorie* ($j = 0, 1, 2, \ldots$). Între toate aceste niveluri de energie pot avea loc tranziţii, ce determină fiecare cîte o linie în spectrul moleculei. Din această cauză, spectrele moleculelor sînt diferite de spectrele atomilor şi mult mai complicate decît acestea.

Energia necesară pentru a provoca o tranziţie între două niveluri rotatorii este foarte mică, de ordinul $10^{-2} - 10^{-3}$ kcal/mol. De aceea asemenea tranziţii sînt provocate de radiaţiile din regiunea microundelor. Spectrele de microunde sînt deci *spectre rotatorii* ale moleculelor.

Pentru a produce tranziţii între niveluri vibratorii sînt necesare energii de cîteva kcal/mol. Acestea corespund absorbţiei unor frecvenţe din regiunea infraroşie a spectrului. O tranziţie vibratorie nu poate fi însă realizată singură, ci ea este însoţită întotdeauna de un număr mare de tranziţii rotatorii, care cer energie mult mai mică şi se manifestă fiecare printr-o linie spectrală. Din contopirea acestora rezultă benzile caracteristice ale spectrelor în infraroşu. Aceste spectre sînt deci *spectre vibratorii-rotatorii.*

Tranziţiile între două niveluri electronice ale moleculei necesită energii încă şi mai mari (35—150 kcal/mol, după natura legăturilor excitate), corespunzînd regiunii vizibile şi ultraviolete a spectrului. Din această cauză, tranziţiile electronice sînt inevitabil însoţite de foarte numeroase tranziţii vibratorii şi rotatorii, iar *spectrul electronic-vibratoriu-rotatoriu* rezultat este de obicei alcătuit din benzi late. Cu ajutorul unui spectrograf cu putere de dispersie mare, unele din benzi pot fi separate în mai multe benzi înguste („structură fină"), iar în unele cazuri se disting chiar liniile rotatorii grupate sub formă de sisteme de benzi vibratorii.

În cele ce urmează ne vom ocupa pe scurt de spectrele rotatorii (spectre de microunde) şi de spectrele vibratorii-rotatorii (spectre în infraroşu). Spectrele electronice-vibratorii-rotatorii, din vizibil-ultraviolet, vor fi discutate în vol. II, în legătură cu culoarea compuşilor organici.

Spectre rotatorii (spectre de microunde). Mişcarea de rotaţie a moleculelor este cuantificată. Nu sînt posibile decît anumite energii de rotaţie, E_r, care în cazul unei molecule biatomice satisfac relaţia:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \tag{3}$$

în care j sînt numerele cuantice rotatorii care, din considerente mecanic cuantice, au valorile $0, 1, 2, 3, \ldots$, iar I este *momentul de inerţie* al moleculei. Conform unei reguli valabilă pentru mişcarea de rotaţie moleculară cuantificată („regulă de selecţie"), la o tranziţie între două niveluri de energie rotatorie, numărul cuantic, j, poate varia numai cu o unitate. Cu ajutorul ecuaţiei 3 se poate afla uşor energia ΔE, a unei tranziţii rotatorii şi din aceasta, cu ajutorul ecuaţiei 1, frecvenţa liniei spectrale respective. Invers, din ΔE determinată

experimental se poate afla j. După cum se vede, tranziţia de la starea fundamentală, lipsită de rotaţie ($j = 0$), la prima stare excitată de rotaţie ($j = 1$), necesită o energie:

$$\Delta E = E_{r_1} - E_{r_0} = \frac{h^2}{4\pi^2 I} \tag{4}$$

Introducînd constantele se calculează momentul de inerţie I, care, în cazul unei molecule biatomice, este dependent, în modul următor, de masa redusă, m, a celor doi atomi (cu masele m_1 şi m_2) şi de distanţa r dintre ei:

$$I = mr^2 \quad \left(m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}\right) \tag{5}$$

Cunoscîndu-se masele m_1 şi m_2 se poate determina r cu o precizie de $\pm 0{,}0001$ Å, neatinsă pe nici o altă cale. Metoda spectrelor de microunde este însă limitată în aplicaţiile ei. Nu dau spectre de microunde decît moleculele care posedă un moment electric. Nu pot fi deci cercetate molecule biatomice ca N_2, Cl_2 etc., hidrocarburile saturate, nici molecule simetrice mai mari.

Momentele de inerţie ale moleculelor poliatomice pot fi de asemenea determinate cu ajutorul spectrelor de microunde. Într-o moleculă liniară de n atomi, uniţi între ei prin $n - 1$ legături covalente, nu mai este însă suficient un singur moment de inerţie, I, pentru a determina lungimile legăturilor. Prin înlocuirea succesivă a atomilor moleculei cu izotopi, se determină $n - 1$ momente de inerţie, cu ajutorul cărora se pot calcula lungimile celor $n - 1$ legături. Situaţia este şi mai complicată la moleculele tridimensionale, dar în multe cazuri au fost găsite soluţii satisfăcătoare. Cu ajutorul spectrelor de microunde se pot determina şi momentele electrice ale moleculelor. Folosind aşa-numitele „structuri hiperfine“, se pot măsura apoi momentele electrice nucleare cvadrupolare. Acestea dau informaţii cu privire la repartiţia electronilor în molecule (grade de hibridizare, caracterul ionic şi caracterul de dublă legătură al legăturilor etc.).

Spectrele de microunde, cercetate abia după 1945 ca o consecinţă a dezvoltării tehnicii radarului, se dovedesc a fi o preţioasă metodă de investigaţie a structurii moleculelor. Determinarea lor necesită însă o aparatură specială şi interpretarea lor este grea.

Spectre vibratorii-rotatorii (spectre în infraroşu). Pentru a descrie apariţia unui spectru vibratoriu, vom alege cazul simplu al unei molecule biatomice, de ex. H_2. Într-o moleculă de acest fel este posibilă un singur fel de vibraţie, aceea prin care atomii se apropie şi se depărtează unul de altul, oscilînd în jurul unei poziţii de echilibru. O asemenea oscilaţie este cel mai bine reprezentată printr-o curbă de energie potenţială în funcţie de distanţa interatomică (fig. 28; în această diagramă, energia este reprezentată pe ordonată, în cm^{-1}; pentru transformare în kcal/mol v. p. 92). Într-o moleculă excitată la nivelul $v = 4$, atomii vibrează apropiindu-se pînă la distanţa $r_{(min)}$ şi depărtîndu-se pînă la distanţa $r_{(max)}$. În cursul unui astfel de ciclu vibratoriu, energia moleculei alternează necontenit (de cca. 10^{14} ori pe secundă) între punctele L, M şi N de pe curbă.

După cum s-a arătat în alt loc (p. 65 şi fig. 11), orice deplasare a atomilor faţă de distanţa de echilibru, reprezentată prin poziţia minimă a curbei, măreşte energia potenţială a sistemului şi determină apariţia unei *forţe elastice de revenire*, *P*, care tinde să readucă atomii în poziţia de echilibru (întocmai

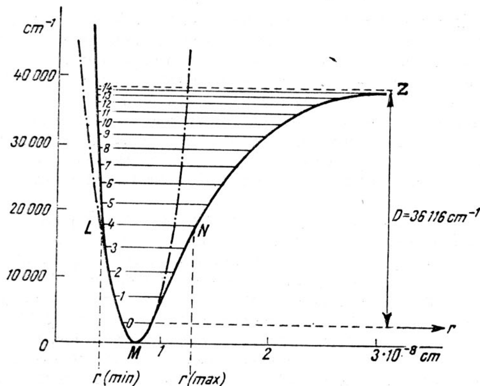


Fig. 28. Curba de energie potenţială a moleculei de hidrogen, cu indicarea nivelurilor, *v*, de energie vibratorie.

ca într-un pendul mecanic). După legea oscilatorilor armonici, forţa de revenire este proporţională cu deplasarea x (în cm), a atomilor, de la poziţia de echilibru:

$$P = fx \tag{6}$$

Constanta de forţă, f (dyn/cm), reprezintă forţa de revenire raportată la unitatea de lungime a deplasării.

Frecvenţa vibratorie fundamentală, ν, a unui asemenea oscilator armonic, rezultă din expresia următoare:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}} \tag{7}$$

în care m este masa redusă a atomilor (v. ec. 5). Din această ecuaţie se vede că frecvenţa vibraţiilor este cu atît mai mică, cu cît masa atomilor este mai mare (v. tabela p. 99); mai rezultă apoi că frecvenţa vibraţiilor creşte în acelaşi sens cu energia de legătură dintre atomi, căci constanta de forţă, f, creşte paralel cu energia de legătură (p. 134).

Întocmai ca sistemele vibratorii mecanice, un sistem vibrator molecular posedă, pe lîngă o vibraţie fundamentală, o serie de armonici superioare cu frecvenţe şi amplitudini mai mari. O descriere satisfăcătoare a fenomenului nu este însă posibilă decît prin aplicarea mecanicii cuantice, fiindcă vibraţiile

atomilor în molecule sînt cuantificate. S-a ajuns, pe această cale, la următoarea expresie pentru energia vibratorie a unui oscilator armonic:

$$E_v = h\nu \, (v + {}^1/_2) \qquad (8)$$

În ecuaţia 8, v sînt *numerele cuantice vibratorii*. Acestea au valorile 0, 1, 2, 3,... . Vibraţia fundamentală corespunde tranziţiei de la nivelul de energie $v = 0$ la nivelul $v = 1$. Uneori se observă şi armonici superioare, corespunzînd unei tranziţii de la nivelul $v_0 \rightarrow v_2$. (Frecvenţa lor este puţin mai mică decît 2ν, din cauza caracterului anarmonic al vibraţiei, arătat mai jos.)

Examinarea ecuaţiei 8 arată că, în starea fundamentală, cînd $v = 0$, energia E_v nu este egală cu zero, ci are valoarea $h\nu/2$. Această energie, numită *energia punctului zero*, reprezintă cea mai joasă energie pe care o poate poseda sistemul. Atomii moleculei efectuează deci vibraţii chiar în starea fundamentală.

Un oscilator armonic, de tipul descris prin ecuaţia 8 poate fi reprezentat printr-o curbă de energie potenţială simetrică, în formă de parabolă (curba punctată din fig. 28) şi cu nivelurile de energie la distanţe egale. Curba de energie potenţială efectivă, redată în fig. 28, este aceea a unui oscilator anarmonic. Ea corespunde unei ecuaţii empirice derivînd din ecuaţia 8, completată cu termeni aditivi (ecuaţie Morse). Nivelurile de energie vibratorie din fig. 28 sînt din ce în ce mai apropiate, cu cît creşte energia (şi amplitudinea) lor. Ele converg spre o limită superioară, Z, dincolo de care urmează o regiune de absorbţie continuă. La nivelul Z, amplitudinea oscilaţiilor este atît de mare încît legătura dintre atomi se rupe. La molecula de hidrogen, acest nivel este situat la 36 116 cm^{-1} deasupra nivelului punctului zero, ceea ce corespunde unei energii $D = (36116)(2{,}86 \cdot 10^{-3}) = 103{,}3$ kcal/mol. Aceasta este *energia de disociere* a moleculei H_2, care se determină, pe calea aceasta, cu mare precizie.

După cum s-a mai spus, spectrele vibratorii sînt totdeauna combinate cu frecvenţe rotatorii. Ne putem imagina fenomenul astfel: fiecare nivel vibratoriu din fig. 28 este de fapt compus dintr-o succesiune de niveluri rotatorii, de energie apropiată. O tranziţie vibratorie este însoţită de un mare număr de tranziţii rotatorii, de ex. între nivelurile rotatorii ţinînd de nivelul vibratoriu $v = 0$ şi cele ţinînd de $v = 1$. Aceasta complică mult spectrele vibratorii-rotatorii. Totuşi, pînă la descoperirea spectrelor de microunde, tranziţiile rotatorii nu erau cunoscute decît din studiul spectrelor vibratorii-rotatorii, şi calea aceasta este şi în prezent singura aplicabilă la moleculele cu moment electric zero (ce nu dau spectre de microunde).

La moleculele poliatomice, analiza spectrelor în infraroşu este complicată prin posibilităţile mai numeroase de vibraţie şi rotaţie. În afară de vibraţii de alungire (numite şi vibraţii de întindere sau de valenţă) sînt posibile şi vibraţii de deformaţie (fig. 29), de torsiune etc. La un număr destul de mare de molecule cu structuri nu prea complicate, a fost posibil să se identifice toate vibraţiile moleculare care produc frecvenţele în spectrul de absorbţie. Aceste operaţii de identificare ale benzilor sînt facilitate de „regulile de selecţie," potrivit cărora unele vibraţii moleculare nu dau naştere la frecvenţe în spectru. Astfel, pentru a da naştere unei frecvenţe în infraroşu nu este necesar ca molecula să

posede un moment electric permanent (ca la spectrele rotatorii), ci este suficient ca vibraţia să producă o variaţie a momentului electric pe ansamblul moleculei. Vibraţiile complet simetrice care nu modifică momentul electric nu dau naştere la absorbţie în infraroşu. Din această cauză, molecula de hi-

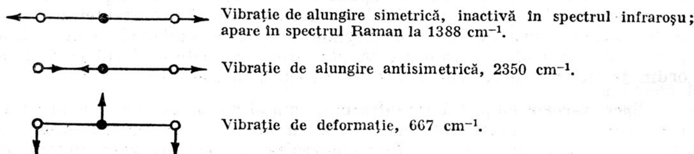


Fig. 29. Frecvenţe din spectrul în infraroşu al moleculei de bioxid de carbon.

drogen, H_2, şi alte molecule biatomice compuse din atomi identici, de ex. Cl_2, N_2, O_2 etc., nu absorb în infraroşu.

O moleculă cu n atomi poate da naştere la $3n-6$ frecvenţe vibratorii ($3n-5$, în cazul unei molecule liniare). Unele dintre acestea fiind identice (degenerate) nu apar separat în spectru (altele sînt „interzise" prin regulile de selecţie). O moleculă simplă, cum este clormetanul, CH_3-Cl, ce conţine cinci atomi, ar trebui să dea $3 \times 5-6 = 9$ frecvenţe. În spectru apar însă numai şase frecvenţe distincte („discrete") căci sînt trei perechi de frecvenţe identice („dublu degenerate"). Considerînd molecula ca o împreunare de oscilatori diatomici, se vede imediat că una din frecvenţe este datorită legăturii C—Cl şi trei frecvenţe, legăturilor C—H (dintre care două sînt degenerate). Celelalte trei frecvenţe trebuie deci să fie de tipul frecvenţelor de deformaţie.

Frecvenţe în infraroşu ale moleculei CH_3Cl

2966 cm^{-1}	C—H	alungire	nedegenerate
1355	CH_3	deformaţie	
732	C—Cl	alungire	
3042	C—H	alungire	dublu degenerate
1455	CH_3	deformaţie	
1015	CH_3	torsiune	

Printre moleculele cele mai complicate la care a fost posibilă o analiză completă a spectrului şi stabilirea tipului de vibraţie a benzilor se numără şi benzenul, la care studiul este facilitat de simetria avansată a moleculei. La molecule mai complicate se pot trage concluzii importante privitor la structură prin studiul empiric al spectrelor în infraroşu.

Prin folosirea frecvenţelor vibratorii şi a momentelor de inerţie determinate din spectrele în infraroşu, s-a reuşit, cu ajutorul mecanicii statistice, să se calculeze o funcţie termodinamică importantă, *entropia moleculară*, la cîteva substanţe cu structură nu prea complicată. Valorile aflate pe această cale constituie o verificare importantă a celor determinate prin metode calorimetrice şi sînt de mare folos pentru calculul echilibrelor chimice (p. 151).

Constantele de forță, *f*, despre a căror determinare s-a vorbit mai sus, sînt proprietăți caracteristice ale legăturilor covalente. Ele prezintă un paralelism marcat cu energiile de legătură (dar nu trebuie confundate cu acestea). Constantele de forță ale legăturilor C—C, C=C și C≡C sînt 4,5, 9,8 respectiv $15{,}6 \cdot 10^5$ dyn/cm și variază deci, după cum se vede, paralel cu lungimile (p. 86) și cu energiile de legătură (p. 134) ale acestor legături. Din constantele de forță se pot trage concluzii asupra naturii legăturii, de ex. în cazul oxidului de carbon ($18{,}6 \cdot 10^5$ dyn/cm) și a izonitrililor, ale căror constante de forță coincid ca ordin de mărime cu valorile găsite pentru alte triple legături.

Spectroscopie empirică în infraroșu. În anii din urmă, spectrele în infraroșu sînt întrebuințate tot mai des și cu mare succes, pentru stabilirea structurii compușilor organici. Prin construirea în serie de spectrofotometre de infraroșu, cu înscriere automată a curbelor de absorbție, metoda a devenit accesibilă oricărui laborator de chimie organică.

Una din aplicațiile curente ale spectroscopiei în infraroșu este la identificarea substanțelor (solide, lichide sau gazoase). Fiecare substanță posedă un spectru în infraroșu caracteristic, deosebit de al oricărei alte substanțe, un fel de „amprentă digitală" a sa (v. un exemplu, fig. 30). Prin măsurarea in-

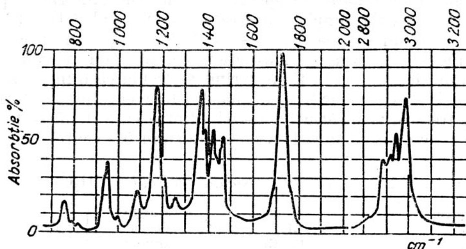


Fig. 30. Spectru în infraroșu al metil-etil-cetonei, $CH_3CH_2COCH_3$. Benzile de la 2850—3000 cm^{-1} sînt determinate de vibrații de alungire ale grupelor CH_2 și CH_3; banda de la 1720 cm^{-1} de vibrația de alungire a grupei C=O; banda de la 1470 cm^{-1} de vibrația de deformație antisimetrică a grupei CH_3 nelegată direct de CO; banda de la 1420 cm^{-1} de vibrația de deformație antisimetrică a grupelor CH_3 și CH_2 legate direct de CO; banda de la 1370 cm^{-1} de vibrația de deformație simetrică CH_3; banda de la 1170 cm^{-1} de o vibrație a grupei CO.

tensității benzilor de absorbție caracteristice, se pot doza cantitativ anumite componente ale amestecurilor, de ex. alchenele în benzine.

Pe de altă parte, prin efectuarea spectrelor unui mare număr de substanțe și compararea lor, s-a stabilit că fiecare tip de legătură se manifestă prin una sau mai multe „frecvențe" (redate ca numere de undă, în cm^{-1}), ce nu sînt decît puțin influențate de celelalte legături din moleculă. Spectrele în

infraroşu servesc deci, în primul rînd, pentru a recunoaşte prezenţa anumitor legături într-o moleculă.

Frecvenţele benzilor de absorbţie ale legăturilor simple C—C (1000—1100 cm^{-1}) nu sînt caracteristice fiindcă coincid cu frecvenţele altor legături simple între atomi cu mase nu prea diferite, cum sînt legăturile C—O, C—N (v. tabela 7). Au însă valori mult diferite frecvenţele legăturilor între atomi cu mase diferite (H cu C, S, P etc.) sau legăturile duble şi triple.

Astfel, grupa metil prezintă o bandă la 2 872 cm^{-1}, care corespunde vibraţiilor de întindere sincrone ale celor trei legături C—H şi o altă bandă la 2 962 cm^{-1}, datorită unei vibraţii antisimetrice, în care o legătură C—H se contractă, în timp ce celelalte două se extind. Grupa CH_2 se manifestă de asemenea prin două frecvenţe, una datorită unei vibraţii antisimetrice (2926 cm^{-1}), cealaltă, unei vibraţii simetrice (2853 cm^{-1}). Alte frecvenţe au fost atribuite unor vibraţii de deformaţie şi, la compuşii nesaturaţi şi aromatici, unor vibraţii „în afara planului" moleculei.

Caracteristice sînt, pe de altă parte, frecvenţele produse de legăturile multiple C=C, C=O, C=N, C≡N etc. care permit o uşoară identificare a acestor grupe. Prin conjugare, frecvenţele acestor grupe suferă deplasări, în general spre frecvenţe mai joase (lungimi de undă mai mari), ceea ce permite stabilirea vecinătăţilor acestor grupe în molecule (v. în tabela 7, aldehidele, cetonele şi acizii, precum şi derivaţii α,β-nesaturaţi ai lor).

Tabela 7

Frecvenţe în infraroşu ale principalelor legături chimice (în cm^{-1})

1. Legături ale hidrogenului		*4. Legături duble*	
C—H compuşi saturaţi	2800—3000	C=C alchene	1620—1680
C—H alchene, $=CH_2$	3075—3095	C=C=C alenă	1965, 1070
C—H alchene, =CH—C	3000—3030	C=C—C=C	cca. 1600
C—H alchine, ≡CH	3300	C=C clorură de vinil	1608
C—H compuşi aromatici	3030	C=C acroleină	1618
O—H alcooli	3590—3650	C=O aldehide	1720—1740
O—H acizi (dimeri)	2500—3000	C=O aldehide α,β-nesat.	1680—1705
N—H amine	3300—3370	C=O cetone	1705—1725
2. Legături simple		C=O cetone α,β-nesat.	1665—1685
C—C compuşi alifatici	990—1100	C=O acizi	1700—1725
C—O alcooli prim.	1050	C=O acizi α,β-nesat.	1690—1715
C—O alcooli sec.	1100	COO^- ioni de carboxilat	1550—1610
C—O alcooli terţ.	1150	C=O esteri	1735—1750
C—N amine	1030	C=O amide	1650—1690
C—Cl primar	650	C=N acetaldazină	1630
C—Br primar	560	N=N azometan	1575
C—I primar	500	NO_2 nitro-derivaţi	1300—1350, 1500—1560
3. Legături aromatice		*5. Legături triple*	
C—C inele arom.	1575—1625	C≡C alchine monosubst.	2100—2140
C—C benzen	1605	C≡C alchine disubstit.	2190—2260
C—C clorbenzen	1581	C≡N nitrili saturaţi	2240—2260
C—C nitrobenzen	1587		

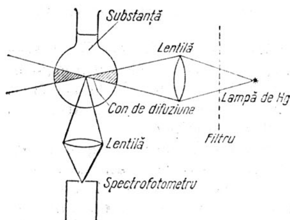


Fig. 31. Efectul Raman. Schema dispozitivului experimental.

Moleculele simetrice, cu multe vibrații echivalente, se caracterizează prin spectre cu frecvențe puține (benzen, ferocen, ionul de tropiliu).

Spectre Raman. Înrudite cu spectrele în infraroșu, prin faptul că sînt determinate ca și acestea de vibrații ale moleculelor dar diferind mult de ele prin modul de excitare, sînt spectrele Raman ale substanțelor. Fenomenul acesta (prevăzut de Smekal, 1923, pe baza teoriei cuantelor și observat experimental de Raman și independent de Mandelstam, 1928) se aseamănă la prima vedere cu difuzia luminii printr-o suspensie coloidă. Dispozitivul experimental (fig. 31) se compune dintr-o sursă de lumină monocromatică (de obicei o lampă cu vapori de mercur, prevăzută cu un filtru ce lasă să treacă o singură lungime de undă sau numai puține linii), un recipient pentru substanță (care poate fi solidă, lichidă sau gazoasă) și dintr-un spectrofotometru care permite analiza luminii difuzate, în direcție perpendiculară pe direcția de propagare a luminii incidente. Efectul Raman se deosebește de difuzia obișnuită prin faptul că spectrul obținut mai conține, în afară de lungimea de undă inițială, ce produce excitația (difuzie normală), un număr de linii cu lungimea de undă mai mare decît aceasta („linii Stokes"), iar uneori și linii cu lungime de undă mai mică („linii anti-Stokes"). Diferența dintre numărul de undă, ν', al liniei inițiale și numărul de undă al uneia din noile linii se numește de obicei „frecvență Raman" (cm^{-1}). Aceste frecvențe Raman sînt independente de lungimea de undă a luminii inițiale și sînt caracteristice pentru substanța cercetată.

În figura 32 este redat spectrul Raman al tetraclorurii de carbon lichide, împreună cu spectrul lămpii de mercur ce îl excită. După cum se vede, linia mercurului cu lungimea de undă 4047 Å dă naștere la trei frecvențe Raman relativ tari, la 218, 314 și 459 cm^{-1} și la două frecvențe mai slabe, la 762 și 790 cm^{-1}, toate deplasate în direcția lungimilor de undă mai mari (frecvențelor mai mici). Linia mercurului de 4358 Å dă naștere acelorași frecvențe Raman, deplasate în aceeași direcție, dar în același timp dă naștere și unor linii anti-Stokes, cu aceleași frecvențe, dar deplasate spre lungimile de undă mai mici.

Efectul Raman se poate explica astfel: prin absorbția unei cuante de energie a radiației incidente monocromatice, molecula suferă o excitație la un nivel electronic superior. După un timp foarte scurt, molecula excitată emite o cuantă de energie, devenind o minusculă sursă luminoasă. Dacă molecula revine la același nivel vibratoriu ca înainte de absorbție, cuanta emisă are aceeași energie și frecvența luminii emise va fi aceeași ca a luminii incidente; se produce o simplă difuzie a luminii în molecula respectivă. Dacă molecula are, după emisie, un nivel vibratoriu mai înalt (de ex. v_1) decît înainte de absorbție (v_0), cuanta emisă are o energie mai mică decît cea absorbită; diferența celor două energii, ΔE, este egală cu diferența celor două niveluri $v_1 - v_0$. ΔE se află din frecvența Raman, cu ajutorul ecuației $\Delta E = h\nu$.

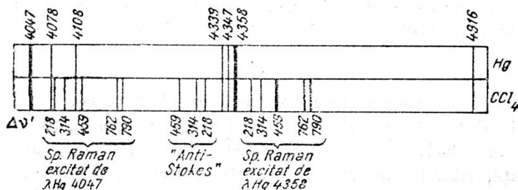


Fig. 32. Spectrul Raman al tetraclorurii de carbon, excitat de liniile mercurului cu λ = 4358 și 4047 Å.

Se poate însă întîmpla ca o parte din molecule să se afle inițial la nivelul v_1 și să revină după emisie la nivelul v_0. În acest caz se emite o linie anti-Stokes, dar cu aceeași frecvență ν. Fenomenul este în realitate puțin mai complicat fiindcă, în afară de nivelurile vibratorii, intervin și niveluri rotatorii, în același mod ca la absorbția luminii infraroșii.

După cum se vede, aceleași niveluri de energie determină atît efectul Raman cît și tranzițiile vibratorii-rotatorii. De aceea, spectrele Raman conțin, în general, aceleași frecvențe ca spectrele în infraroșu. Sînt însă unele deosebiri importante, datorită faptului că sînt valabile alte reguli de selecție, la cele două tipuri de spectre. (O vibrație a atomilor în moleculă nu dă naștere unei frecvențe în infraroșu decît numai dacă produce o variație a momentului electric, adică a polarizației moleculei, în timp ce apariția unei frecvențe Raman necesită numai o variație a polarizabilității; v. p. 103.) De aceea, unele frecvențe care lipsesc din spectrul Raman apar în spectrul infraroșu și invers. Astfel vibrația de alungire simetrică a moleculei de CO_2, care este inactivă în spectrul infraroșu (v. fig. 29), se manifestă sub forma unei frecvențe Raman, la 1388 cm^{-1}. În felul acesta spectrele în infraroșu și spectrele Raman se completează într-un mod foarte bine venit.

3. MOMENTE ELECTRICE ALE MOLECULELOR ORGANICE

Orice moleculă conține un sistem complex de sarcini pozitive și negative, distribuite în spațiu (nuclee și electroni). În același mod în care se definește centrul de greutate al unui obiect, se pot imagina, într-o moleculă, centre de greutate ale sarcinilor pozitive și negative. Acestea nu se suprapun întotdeauna. Moleculele în care centrul sarcinilor pozitive nu coincide cu centrul sarcinilor negative se numesc *molecule polare*. Astfel de molecule sînt *dipoli electrici*;

ele posedă un *moment electric*. Momentul electric, μ, este produsul sarcinii, q, cu distanța, r, dintre centrele de greutate ale sarcinilor:

$$\mu = q \cdot r \tag{1}$$

Sarcina electrică elementară (sarcina unui electron sau a unui proton) este de ordinul de mărime 10^{-10} u.e.s. (unități electrostatice). Distanța dintre sarcini este de același ordin de mărime ca distanțele interatomice, adică 10^{-8} cm. În consecință, ordinul de mărime al momentului electric este $10^{-10} \cdot 10^{-8} = 10^{-18}$ u.e.s. $\times$ cm. Mărimea 10^{-18} u.e.s.$\times$cm se numește o unitate Debye sau un debye și se notează cu simbolul D.

Momentul electric al unei molecule se caracterizează nu numai prin mărimea, ci și prin direcția sa. Momentul electric este deci o mărime vectorială și se reprezintă printr-o săgeată îndreptată de la polul pozitiv la polul negativ al dipolului (polul pozitiv notîndu-se cu semnul +). În cazul unei molecule biatomice, direcția momentului coincide cu linia dreaptă ce trece prin centrele celor doi atomi:

Mărimea sarcinilor electrice parțiale, ce determină momentul moleculelor polare, se poate evalua, de ex. în cazul moleculei acidului clorhidric, din următoarele considerații elementare. Distanța interatomică în acidul clorhidric gazos, uscat, determinată cu ajutorul spectrului în infraroșu, este 1,27 Å. Dacă acidul clorhidric gazos ar fi compus dintr-un ion H^+ și un ion Cl^-, știindu-se că sarcina electrică elementară este $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ u.e.s., momentul electric ar trebui să fie:

$$\mu = 4{,}80 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}27 \cdot 10^{-8} = 6{,}09 \cdot 10^{-18}\ \text{u.e.s.} \times \text{cm} = 6{,}09\ \text{D}$$

În realitate, momentul electric al acidului clorhidric uscat, determinat experimental, este 1,08 D. Rezultă de aici că molecula acidului clorhidric nu este compusă din doi ioni, ci din doi atomi uniți printr-o legătură covalentă, care este însă polarizată. Sarcinile fracționare care determină polaritatea legăturii sînt mai mici decît sarcinile ionice întregi sau, mai exact, distanța dintre centrele de greutate ale sarcinilor pozitive și negative este mult mai mică decît lungimea legăturii.

Teoria fizică a momentului electric. Substanțele organice sînt rele conducătoare de electricitate, adică izolatoare sau *dielectrice*. Proprietatea aceasta variază de la o substanță la alta. La introducerea unei substanțe dielectrice între plăcile unui condensator electric, capacitatea, C, a condensatorului crește, în raport cu valoarea, C_0, măsurată în vid, adică intensitatea cîmpului electric scade. (Măsurarea capacității condensatoarelor electrice se efectuează cu ajutorul unei punți de capacitate, alimentată cu curent de înaltă frecvență.) Raportul dintre intensitatea cîmpului electric în vid, E_0, și intensitatea cîmpului, E, în mediul material al substanței, se numește *constantă dielectrică*, ε. Constanta dielectrică astfel definită are întotdeauna valori numerice supraunitare. Ea este o măsură a proprietății dielectrice a substanței:

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} = \frac{C}{C_0} \tag{2}$$

Fenomenul acesta macroscopic a fost explicat, încă de mult, prin polarizarea electrică a moleculelor substanţei. Sub influenţa cîmpului electric, *orice* moleculă suferă o deplasare a sarcinilor pozitive în raport cu sarcinile negative. Molecula devine astfel un *dipol temporar* sau *indus*, cu polii săi în direcţia polilor de semn contrar ai condensatorului, micşorînd astfel intensitatea cîmpului electric, E.

Întreg acest efect, adică formarea dipolilor temporari şi orientarea lor în cîmpul electric, se numeşte *polarizaţie*. Dipolii temporari posedă un moment electric indus, m, care este proporţional cu intensitatea cîmpului electric, E:

$$m = \alpha E \tag{3}$$

Constanta α, numită *polarizabilitate*, este o proprietate caracteristică a fiecărei substanţe.

Între constanta dielectrică, ε, şi momentul electric, indus, m, al substanţei există, conform teoriei electrostatice, următoarea relaţie:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} v = \frac{4\pi}{3} n \frac{m}{E} \tag{4}$$

În această ecuaţie, n este numărul de molecule conţinut în volumul v cm^3 de substanţă. Pentru motive evidente este practic a raporta efectul la un mol de substanţă, înlocuindu-se v prin volumul molecular V. După cum se ştie, $V = M/d$, în care M este greutatea moleculară şi d densitatea substanţei. În acest caz, n devine egal cu numărul lui Avogadro, N. Înlocuind, în sfîrşit, m prin valoarea sa din relaţia 3, se obţine *polarizaţia moleculară*, P_m (ecuaţia Mosotti-Clausius, 1850, 1874):

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \tag{5}$$

Cu ajutorul acestei ecuaţii se poate calcula α, dacă se cunosc ε, M şi d ale substanţei considerate (N fiind o constantă). După cum s-a mai spus, polarizabilitatea, α, este o proprietate a substanţei; o valoare numerică mare a constantei α indică o separaţie uşoară a sarcinilor electrice în moleculă, sub influenţa cîmpului electric. Dimensiunea fizică a constantei α este un volum, iar unitatea de măsură este cm$^3 \cdot$ mol^{-1} (căci ε şi N sînt numere adimensionale, iar raportul M/d are dimensiunea volum $\cdot$ mol^{-1}).

Conform ecuaţiei 5, polarizaţia moleculară, P_m, este o funcţie (v. p. 80) independentă de temperatură (ecuaţia 5 nu conţine un termen de temperatură). Verificarea experimentală s-a făcut măsurîndu-se ε (şi d) la diferite temperaturi şi introducînd valorile în ecuaţie. La unele substanţe, P_m rămîne constantă; la altele dimpotrivă variază, şi anume scade cu temperatura. P. Debye (1912) a arătat că moleculele acestor substanţe din urmă sînt *dipoli electrici permanenţi*, adică ele posedă un *moment electric*. Dipolii permanenţi tind să se orienteze în cîmpul electric în acelaşi mod ca dipolii temporari; orientării lor i se opun însă mişcările termice ale moleculelor, care imprimă acestora mişcări

și orientări dezordonate. Orientarea este deci cu atît mai imperfectă, cu cît temperatura este mai ridicată.

Pentru a ține seama de acest efect, ecuația 5 se completează, după Debye, astfel:

$$P_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N}{3}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \quad (6)$$

În această expresie, μ este momentul electric al moleculei, T este temperatura absolută, iar k este constanta lui Boltzmann ($k = R/N$).

După cum se vede, ecuația 6 este o expresie de forma generală:

$$P_m = a + \frac{b}{T} \quad (7)$$

în care termenul a reprezintă *polarizația moleculară indusă* ($= 4\pi N\alpha/3$), iar b/T reprezintă *polarizația moleculară de orientare*, dependentă de temperatură. Pentru a afla momentul electric, μ, trebuie să se cunoască deci valoarea mărimii b. Pentru aceasta se măsoară ε și d la mai multe temperaturi T și se calculează valorile P_m pentru fiecare din aceste temperaturi. Înscriind într-o diagramă valorile $1/T$ pe abscisă și P_m pe ordonată, se obține o dreaptă a cărei pantă este egală cu b ($= 4\pi N\mu^2/9k$); din valoarea aceasta se calculează μ. Ordonata la origine corespunde valorii termenului a. În cazul cînd moleculele substanței sînt nepolare, $b = 0$, și se obține o dreaptă paralelă cu abscisa.

Ecuația 6 pornește de la premisa unor molecule cu mișcări complet dezordonate. De aceea, ea se aplică riguros numai în cazul gazelor. În soluție, moleculele sînt în parte orientate prin asocieri dipol-dipol. De aceea, cînd din motive experimentale constanta dielectrică nu se poate măsura decît la substanța în soluție (în dizolvanți nepolari, ca hexanul sau benzenul) se aleg soluții diluate, în care asociația este mai slabă. Nu se poate însă elimina asocierea moleculelor substanței cu ale dizolvantului. De aceea, momentele electrice determinate în soluție diferă puțin de cele determinate în stare gazoasă.

O metodă mai simplă, dar mai puțin exactă, pentru determinarea momentului electric, așa-numita „metodă optică", necesită o singură determinare a constantei dielectrice și o determinare a indicelui de refracție (p. 115) (precum și a densității) la aceeași temperatură. În conformitate cu teoria electromagnetică a luminii (Maxwell), între constanta dielectrică, ε, și indicele de refracție, n, există următoarea relație:

$$\varepsilon = n^2 \quad (8)$$

Înlocuind în 5 se obține o funcție nouă, refracția moleculară, R_m (v. și p. 116), din care apoi se poate calcula α:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\alpha \quad (9)$$

Fenomenul fizic ce stă la baza acestei ecuații este următorul: lumina fiind o ondulație electromagnetică, ea determină în molecule o deplasare a sarcinilor electrice, analoagă celei produse de un cîmp electric alternativ. Totuși, din cauza frecvenței foarte mari a luminii (în comparație cu frecvențele folosite

pentru măsurarea constantei dielectrice) dipolii permanenţi nu au timpul să-şi schimbe orientarea în cîmpul electric al undelor luminoase. De aceea prin ecuaţia 9 se determină numai termenul a din ecuaţia 7, deci $R_m = a$. Cum pe de altă parte, din determinarea constantei dielectrice şi din ecuaţia 6 se află P_m, se cunosc toate datele necesare pentru a calcula momentul electric, căci $P_m - R_m = b/T$.

Există totuşi o deosebire, de care trebuie să se ţină seama, între polarizaţiile induse, a, calculate prin cele două metode. Din cauza frecvenţei mari şi a timpului prea scurt între două vibraţii, lumina produce numai o deplasare a electronilor (care au masă mică), nu şi a nucleelor atomilor. Mărimea a poate fi considerată ca suma a doi termeni, *polarizaţia indusă a electronilor*, P_E, şi *polarizaţia indusă a nucleelor*, P_N:

$$a = P_E + P_N \tag{10}$$

Prin metoda refracţiei luminii se măsoară numai polarizaţia indusă a electronilor, nu şi a nucleelor. Cu alte cuvinte: $R_m = P_E$, aşa că: $P_m - R_m = b/T + P_N$. Prin urmare, a determinat prin metoda optică are valori prea mici şi i se aplică, de aceea, în practică, o corecţie empirică de 10%.

O metodă nouă, exactă, pentru determinarea momentelor electrice, bazată pe efectul Stark (dublarea liniilor din spectrele rotatorii în cîmpul electric), a progresat mult în timpul din urmă, o dată cu dezvoltarea spectroscopiei de microunde.

Relaţii între momentele electrice şi structura moleculară. Prin metodele descrise mai sus se determină momentul electric global al moleculei. Acesta este suma vectorială a momentelor tuturor legăturilor din moleculă. În cazul unei molecule simple, cum este molecula apei, compusă numai din două legături HO, se pot calcula momentele legăturilor, după regulile calculului vectorial. Pentru aceasta este suficient să se cunoască unghiul de valenţă (104,5°) şi momentul electric global (1,84 D); principiul calculului reiese din fig. 33.

În mod similar se calculează momente de legătură, de ex.:

	N—H	O—H	S—H	C—N	C—O	C—Cl	C—Br	C=O
D =	1,3	1,5	0,7	1,0	1,2	1,9	1,8	2,7

Cu ajutorul acestor date se pot calcula, folosind regulile calculului vectorial, momentele moleculelor mai complicate. Se observă însă, întocmai ca în cazul distanţelor interatomice, abateri mari de la aditivitatea simplă. Acestea se datoresc, în primul rînd, faptului că dipolul creat într-o legătură, de prezenţa unui atom electronegativ, induce momente electrice şi în alte legături ale moleculei, sau modifică momentele acestora, ceea ce complică întregul aspect al repartiţiei sarcinilor în moleculă. Această interacţiune internă a momentelor de legătură este de fapt o consecinţă a polarizabilităţii moleculelor şi este una din cauzele care determină caracterul chimic complex al substanţelor. Din cele de mai sus conchidem că nu este prudent să se tragă concluzii cu privire la structura moleculelor decît din *diferenţe mari* ale momentelor electrice.

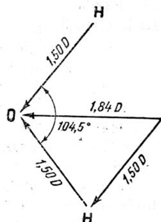
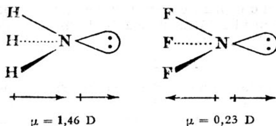


Fig. 33. Diagramă vectorială arătînd momentul electric al apei, ca suma momentelor celor două legături OH.

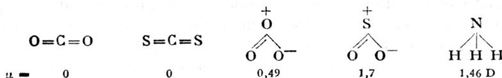
S-a crezut multă vreme că momentul electric al legăturilor este determinat numai de diferenţa de electronegativitate dintre atomii legaţi covalent (v. p. 51). Deşi aceasta este cauza principală a apariţiei momentelor electrice ale legăturilor, ea nu este singura.

Un rol important joacă aşa-numitul *moment dipolar atomic*, care se datoreşte gradului diferit de hibridizare al legăturilor din moleculă. După cum s-a mai spus (p. 88), un atom devine cu atît mai electronegativ, iar legăturile sale mai polare, cu cît are un conţinut mai mare de orbital *s*. Astfel, legăturile C—H din acetilenă (*sp*) şi etenă (sp^2) au momente de legătură de cca. 1,0 D

şi 0,6 D, atomul C fiind polul negativ al dipolului. (Aceste momente au fost evaluate din intensităţile benzilor acestor legături în spectrele în infraroşu.) Polaritatea mare a legăturilor C—H din acetilenă explică eliminarea uşoară a protonului la formarea de compuşi metalici ai acetilenei. În mod normal, momentul atomic este inclus în momentul de legătură. El se manifestă însă, uneori puternic, la moleculele cu electroni neparticipanţi, prin compensarea momentelor de legătură. Astfel, fluorura de azot are un moment electric mai mic decît amoniacul, deşi legătura N—F este desigur foarte polară şi unghiurile de valenţă, în cele două molecule, nu prea deosebite (102° şi 107°). În fluorura de azot momentul dipolar atomic fiind de sens opus, se compensează în mare parte momentele legăturilor N—F:



Efecte de simetrie. Fiind rezultanta însumării vectoriale a momentelor de legătură, momentul electric global al unei molecule depinde evident, într-o mare măsură, de simetria acesteia. Astfel, moleculele CO_2 şi CS_2, deşi compuse din legături polare, sînt nepolare, în timp ce molecule ca O_3, SO_2 şi NH_3 au momente electrice diferite de zero, ceea ce dovedeşte că au forme angulare sau piramidale (molecula de NH_3 este o piramidă turtită cu o înălţime de 0,38 Å şi unghiuri de valenţă de 107°):



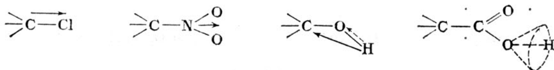
Tetraclorura de carbon, CCl_4, este nepolară, ca şi metanul, CH_4. Din cauza simetriei tetraedrice a acestor molecule, momentele electrice ale celor patru legături se compensează exact. Derivaţii parţial cloruraţi ai metanului, CH_3Cl, CH_2Cl_2 şi $CHCl_3$ sînt însă polari (v. mai departe).

Hidrocarburile saturate, indiferent dacă au catene liniare, ramificate sau ciclice şi indiferent de lungimea acestora, sînt nepolare, deşi legăturile C—H din aceşti compuşi (cu hibridizare sp^3) posedă un mic moment electric (cca. 0,3 D; evaluat din spectrele în infraroşu). (Polul negativ al legăturii C—H este probabil la hidrogen.) Urmează de aici că momentele tuturor legăturilor C—H se compensează reciproc, chiar în moleculele cu simetrie redusă. Acest fapt este o consecinţă a structurii tetraedrice a metanului. În această hidrocarbură, momentul unei legături C—H este compensat de momentele celorlalte trei legături C—H. Aceasta înseamnă că proiecţia momentului fiecăreia din cele trei legături, pe axa primului moment, corespunde cu 1/3 din momentul unei legături C—H. Momentul legăturii C—H fiind egal cu momentul rezultant al grupei CH_3, înlocuirea unui atom H din metan cu o grupă CH_3 trebuie să ducă la un compus nou, etanul, de asemenea nepolar. Cum toate hidrocarburile derivă din metan, prin substituiri succesive de

grupe CH_3 în locul unor atomi H, ele sînt toate nepolare, oricît de mari ar fi moleculele lor.

Concluzia aceasta este valabilă pentru toţi compuşii carbonului construiţi exclusiv din legături de acelaşi fel, C—X, chiar puternic polare. Astfel, fluorocarburile şi clorocarburile, ca hexafluor- şi hexacloretanul, octafluor- şi octaclorpropanul etc. au toate momentele electrice egale cu zero.

Este important să se remarce, că o compensare reciprocă a momentelor de legătură, datorită simetriei moleculelor, nu este posibilă decît atunci cînd direcţia momentului legăturii coincide cu direcţia legăturii. Aceasta se întîmplă atunci cînd grupa polară este monoatomică (H în CH_4, Cl în CCl_4) sau cînd grupa polară este simetrică şi direcţia momentului ei rezultant coincide cu direcţia legăturii (ca la grupele $-CH_3$, $-CCl_3$, $-NO_2$ etc.). De aceea tetranitrometanul, $C(NO_2)_4$, are momentul electric zero. Cînd însă grupa polară posedă un *moment electric transversal*, şi deci direcţia momentului rezultant nu coincide cu direcţia legăturii covalente dintre grupă şi restul moleculei, cum este cazul la grupele OH, NH_2, OR, NR_2 etc., momentele de legătură nu se mai compensează. Astfel se întîmplă la pentaeritritol, $C(CH_2OH)_4$ ($\mu = 2,0$ D) şi la acidul metan-tetracarboxilic, $C(COOH)_4$ ($\mu =$ $= 2,8$ D). Fenomenul se complică încă, atunci cînd este posibilă şi rotaţia liberă a unei legături polare, cum este cazul la grupa carboxil.



După cum s-a mai spus, cei trei derivaţi parţial cloruraţi ai metanului au momente electrice diferite de zero. Valorile lor sînt:

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
$\mu =$	1,86	1,56	1,02 D

Dacă momentul de legătură C—Cl ar fi acelaşi în mono- şi în triclormetan, ar trebui ca, potrivit raţionamentului valabil în cazul hidrocarburilor saturate, momentele acestor doi compuşi să fie egale, anume 1,86 D. Scăderea mare a momentului electric la triclormetan este rezultatul interacţiunii interne a momentelor de legătură. Cei trei atomi Cl puternic electronegativi pozitivează atomul C vecin; acesta reţine mai strîns electronii săi, aşa că momentele C—Cl sînt mai mici în comparaţie cu momentul C—Cl din monoclormetan.

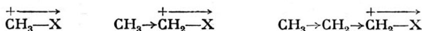
Momentele electrice ale compuşilor saturaţi. Spre deosebire de hidrocarburile saturate, care sînt nepolare, compuşii organici, R—X, care iau naştere prin substituirea atomilor de hidrogen din aceste hidrocarburi cu grupe funcţionale (X = F, Cl, Br, I, OH, SH, NH_2, CHO, COOH etc.) au momente electrice diferite de zero. În tabela 8 sînt redate momentele electrice ale primilor patru termeni cu catene normale, din cîteva serii omoloage. După cum se vede, aproape în toate seriile omoloage, momentele prezintă o creştere mare între primul şi al doilea termen al seriei. La omologii superiori momentele electrice rămîn însă practic constante, în limita erorilor experimentale

Tabela 8

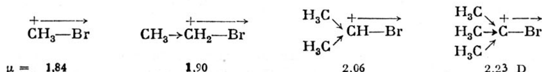
Momente electrice ale unor serii omoloage
(Determinate în fază vapori)

R \ X	Cl	Br	OH	NO_2	CHO	CN
CH_3	1,86	1,80	1,69	3,46	2,69	3,96
C_2H_5	2,02	2,03	1,69	3,70	2,75	4,03
n-C_3H_7	2,05	2,03	1,65	3,60	2,74	4,07
n-C_4H_9	2,06	2,17	1,60	3,61	—	4,12

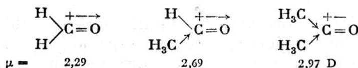
Uşoara creştere a momentelor electrice, la primii termeni ai seriilor omoloage, dovedeşte că radicalii R joacă şi ei un rol în determinarea momentelor electrice ale moleculelor. (Ar fi deci greşit să se atribuie momentul global al moleculei R—X, în întregime momentului de legătură C—X.) Momentul mai mare al grupei etil, în raport cu grupa metil, se datoreşte unui efect inductiv, respingător de electroni (+*I*; v. p. 51), al grupei CH_3 marginale din grupa etil; la *n*-propil, acest efect este mai slab sau inobservabil din cauza distanţei; la alchilii superiori cu catenă normală acest efect devine insensibil:



Dacă această interpretare este justă, atunci două şi mai mult încă trei grupe metil trebuie să influenţeze mai puternic momentul electric. Măsurătorile făcute la bromuri de alchil secundare şi terţiare (în soluţie benzenică) confirmă această prevedere a teoriei:

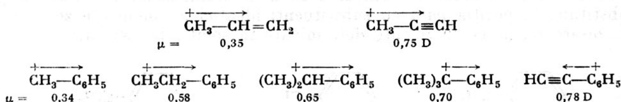


Un efect inductiv similar al grupelor metil a fost observat la aldehide şi la cetone (măsurători în fază gazoasă):



Efectele acestea se explică, după cum se vede din formule, prin faptul că grupele polare X determină în restul moleculei momente electrice dirijate aproximativ în acelaşi sens cu al lor. Momentul electric global măsurat al moleculei nu este deci egal cu momentul de legătură al grupei polare C—X, ci este o rezultantă complicată a acestuia cu momentele induse în moleculă.

Momentele electrice ale compuşilor nesaturaţi şi aromatici. Etena, acetilena şi benzenul au molecule nepolare. Derivaţii lor alchilaţi au însă momente electrice diferite de zero:



Apariţia unor momente electrice în molecule de acest fel se datoreşte gradului de hibridizare diferit al atomilor de carbon dublu legaţi (sp^2), aromatici (sp^2), triplu legaţi (sp) şi al atomilor de carbon tetraedrici ai grupelor alchil (sp^3). Cu cît contribuie mai mult orbitalul s, la orbitalii de legătură ai unui atom de carbon, cu atît aceştia sînt mai stabili şi atomul îşi reţine mai strîns electronii, este deci mai negativ (v. şi p. 88). Electronegativitatea atomilor de carbon, în funcţie de hibridizare, variază deci în sensul:

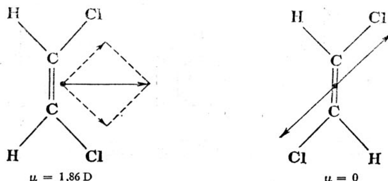
$$C_{(sp)} > C_{(sp^2)} > C_{(sp^3)}$$

Potrivit acestei teorii, sensul momentelor electrice trebuie să fie cel indicat în formulele de mai sus. Măsurătorile făcute (prin metoda indicată mai departe) confirmă aceasta, pentru toluen şi pentru fenilacetilenă. (La stiren momentul este foarte mic, 0,1—0,2 D, şi sensul este opus celui din toluen.)

Momentele electrice ale celor patru alchil-benzeni, formulaţi mai sus, indică o creştere a efectului inductiv al grupelor alchil în sensul:

$$\text{metil} < C_{prim.} < C_{sec.} < C_{tert.}$$

Momentele electrice ale compuşilor nesaturaţi şi aromatici, cu molecule plane, dau indicaţii preţioase despre configuraţia acestor molecule. S-a arătat în alt loc (p. 43) că momentul electric poate servi pentru identificarea izomerilor *cis-trans*, dacă aceştia au structură simetrică:

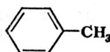


Metoda se poate aplica numai atunci cînd grupa polară este monoatomică sau cînd momentul grupei polare coincide ca direcţie cu legătura dintre această grupă şi atomul de carbon dublu legat. Cînd această condiţie nu este realizată, cum este cazul la acizii fumaric şi maleic, cei doi izomeri geometrici au momente diferite de zero şi uneori nu mult deosebite între ele (la esterii etilici ai acizilor maleic şi fumaric, 2,55 D şi 2,39 D).

Cînd unul din substituenţii grupei etilenice este atrăgător de electroni iar celălalt este respingător, momentele de legătură se adună în loc de a se scădea (v. mai departe). În acest caz, izomerul *trans* poate avea un moment

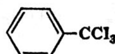
electric rezultant mai mare decît izomerul *cis*, ca de ex. la 1-clorpropena, $ClCH{=}CH{-}CH_3$: *cis*, $\mu = 1{,}71$ D; *trans*, $\mu = 1{,}97$ D.

Derivații benzenului se comportă în mod asemănător. Mulți compuși disubstituiți în poziția *para* cu substituenți identici au momente zero prin compensare reciprocă (momente determinate în soluție benzenică):



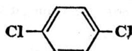
$\mu = 0{,}34$ D

$\mu = 1{,}55$ D

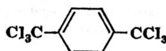


$\mu = 2{,}07$ D

$\mu = 0$



$\mu = 0$

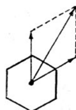


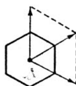
$\mu = 0$

În cazul general al unui derivat benzenic disubstituit, la care momentele celor două legături, μ_1 și μ_2, formează între ele un unghi θ, momentul rezultant μ se obține prin însumarea vectorială:

$$\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1 \cdot \mu_2 \cdot \cos\theta}$$

Pentru poziția *orto*, $\cos 60° = 1/2$; pentru poziția *meta*, $\cos 120° = -1/2$, iar pentru poziția *para*, $\cos 180° = -1$. Înlocuind se obțin, pentru cele trei poziții substituibile ale benzenului, momentele:





$\mu_o = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1\mu_2}$ $\mu_m = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1\mu_2}$ $\mu_p = \mu_1 - \mu_2$

Pentru cazul cînd cei doi substituenți sînt identici și deci $\mu_1 = \mu_2$, aceste ecuații se simplifică astfel:

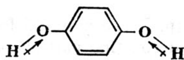
$$\mu_o = \mu\sqrt{3} \qquad \mu_m = \mu \qquad \mu_p = 0$$

Momentele calculate pe această cale coincid bine cu momentele determinate experimental, după cum se vede din exemplele menționate în tabela 9 (drept μ_1 și μ_2 se folosesc momentele derivaților monosubstituiți corespunzători ai benzenului).

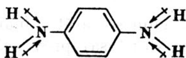
Tabela 9

	orto μ_o		meta μ_m		para μ_p	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
Xileni (μ = 0,34 D)	0,59	0,58	0,34	0,37	0	0
Diclorbenzeni (μ = 1,55 D)	2,68	2,26	1,55	1,48	0	0
Clortolueni (μ_1 = 0,34; μ_2 = 1,55)	1,41	1,43	1,74	1,77	1,89	1,95

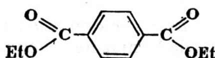
Formulele de mai sus se aplică (întocmai ca și în cazul altor molecule simetrice) numai dacă grupa polară este monoatomică sau nu are un moment transversal (v. p. 107). Această condiție din urmă nu este îndeplinită la compuși ca cei următori, care au momente electrice diferite de zero.



μ = 2,4 D

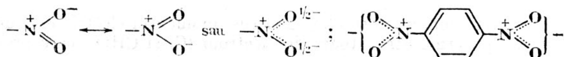


μ = 1,5 D



μ = 2,3 D

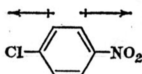
Un caz interesant este acela al *p*-dinitrobenzenului. Conform teoriei electronice (p. 50), cei doi atomi de oxigen ai grupei nitro sînt legați în mod diferit, una din legături fiind puternic polară. Grupa nitro ar trebui să producă același efect ca grupa carbetoxi, așa că *p*-dinitrobenzenul ar trebui să aibă un moment rezultant diferit de zero. Faptul că momentul electric măsurat experimental este zero, constituie o indicație clară că grupa NO_2 conține un sistem conjugat izovalent, datorită căruia cei doi atomi de oxigen devin echivalenți:



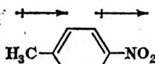
Derivații trisubstituiți simetrici ai benzenului, cum sînt 1,3,5-trimetilbenzenul (mesitilenul) și 1,3,5-tribrombenzenul, au, de asemenea, momente electrice rezultante zero.

Semnul momentelor electrice. Metodele experimentale pentru măsurarea momentelor electrice ale moleculelor indică numai mărimea, nu și orientarea acestora în moleculă. Pe baza celor arătate mai sus este însă ușor de imaginat o metodă pentru a determina sensul reciproc al momentelor electrice produse de doi substituenți introduși în poziția *para* a benzenului. Dacă momentul

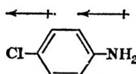
rezultant este egal cu *suma* momentelor de legătură, acestea au același sens; dacă este egal cu *diferența* lor, au sens opus.



μ măsurat 2,36 D
μ $C_6H_5NO_2$ 4,03
μ C_6H_5Cl 1,55



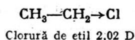
μ măsurat 4,40 D
μ $C_6H_5NO_2$ 4,03
μ $C_6H_5CH_3$ 0,34



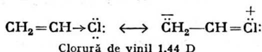
μ măsurat 3,00 D
μ C_6H_5Cl 1,55
μ $C_6H_5NH_2$ 1,50

Metoda aceasta firește nu dă nici o indicație despre sensul absolut al momentelor electrice. Se atribuie însă atomului de clor în clorbenzen polaritate negativă, clorul fiind un element mult mai electronegativ decît carbonul. Semnele celorlalte momente de legătură decurg din această premisă. Pe această cale s-a stabilit că grupele: F, Cl, Br, I, NO_2, CO, COOH, COOR și CN sînt *negative*, iar grupele: CH_3, alți alchili (R), OH, OR, NH_2 și NR_2 sînt *pozitive* față de nucleul benzenic.

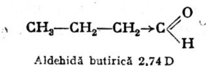
Efecte de conjugare. După cum s-a arătat înainte (p. 79), o anumită formă de conjugare (conjugarea deschisă) provoacă o despărțire parțială de sarcini în moleculă. Este de așteptat ca aceasta să determine o modificare a momentului electric, în raport cu momentul unei molecule neconjugate similare, luată ca termen de comparație, de ex.:



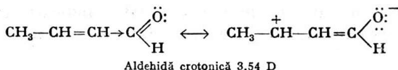
Clorură de etil 2,02 D



Clorură de vinil 1,44 D



Aldehidă butirică 2,74 D



Aldehidă crotonică 3,54 D

În cei patru compuși formulați mai sus, momentul electric este determinat de grupe puternic atrăgătoare de electroni (Cl și CHO), care produc un efect inductiv $-I$ (marcat în formule prin săgeți drepte, v. și p. 51), iar efectul de conjugare este indicat prin structuri limită (v. p. 75 — 78). După cum se vede, la clorura de vinil efectul de conjugare este antagonist efectului inductiv; de aceea, momentul electric al acestui compus este mai mic decît momentul clorurii de etil. La aldehida crotonică, nesaturată, efectul de conjugare și efectul inductiv acționează în același sens, ceea ce duce la o mărire a momentului electric global al moleculei, în comparație cu momentul aldehidei butirice.

În seria aromatică, suprapunerea efectelor inductive și de conjugare complică întrucîtva fenomenul. (În formulele de mai jos, semnul *minus* arată că

polul negativ al dipolului este la substituent, iar cel pozitiv la metil sau fenil; efectele de conjugare sînt indicate prin săgeţi curbe.)

	$CH_3—NO_2$	$CH_3—CN$	$CH_3—CCl_3$	$CH_3—Cl$	$CH_3—CH_3$	$CH_3—N(CH_3)_2$
$\mu =$	$-3,13$	$-3,51$	$-1,57$	$-1,88$	0	$-0,86$

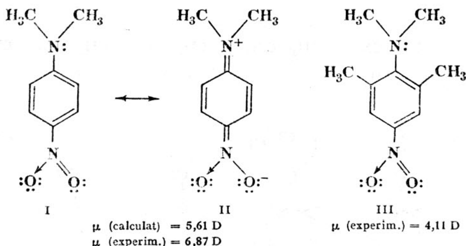
$\mu =$	$-4,03$	$-3,94$	$-2,07$	$-1,55$	$+0,34$	$+1,57$
$\Delta\mu =$	$-0,90$	$-0,43$	$-0,50$	$+0,33$	$+0,34$	$+2,43$

Din valorile indicate sub formulele de mai sus (determinări în soluţie benzenică) se vede că, în seria derivaţilor metanului polul negativ este, în toate cazurile discutate, la substituent (cu excepţia etanului, care este nepolar). Acelaşi lucru se observă şi la derivaţii benzenului, cu excepţia ultimilor doi, unde substituentul formează polul pozitiv al dipolului. Se pune fireşte întrebarea, pentru ce se produce inversarea polilor la unii compuşi aromatici. Răspunsul trebuie căutat în sensul şi tăria efectelor inductive şi de conjugare din moleculele respective (L. E. Sutton; C. K. Ingold, 1930—1940). În timp ce, la primii trei compuşi, nitrobenzenul, benzonitrilul şi feniltriclormetanul, efectul inductiv şi efectul de conjugare acţionează în acelaşi sens, la clorbenzen (la fel la ceilalţi halogeno-benzeni) şi la dimetilanilină el acţionează în sens opus (iar la toluen şi la ceilalţi alchil-benzeni, substituentul exercită numai un efect inductiv). La clorbenzen efectul $-I$ este puternic şi efectul $+E_s$ este slab; de aceea $\Delta\mu$ este pozitiv şi mic; la dimetilanilină situaţia este inversă şi efectul $+E_s$ puternic determină schimbarea semnului momentului electric al moleculei.

Concluziile acestea privind sensul şi mărimea efectelor inductive şi de conjugare sînt identice cu acelea la care s-a ajuns prin cercetarea influenţei substituenţilor asupra substituţiei aromatice (vol. II).

Împiedicarea sterică a conjugării. Cînd doi substituenţi cu efecte $+E_s$ şi $-E_s$ puternice ocupă poziţii *para* într-un inel benzenic, momentul electric rezultant este mai mare decît cel calculat prin însumare, pe calea uzuală, ceea ce dovedeşte o deplasare avansată a electronilor. În cazul *p*-nitro-dimetil-

anilinei (I), electronii sînt deci mult deplasaţi în sensul structurii limită II:



Este totuşi de observat că deplasarea în sensul structurii limită cu sarcini despărţite este departe de a fi totală, căci un calcul sumar, conform ecuaţiei 1 (p. 102), duce pentru asemenea structuri la momente de ordinul 25 D şi chiar mai mari.

Structura limită II cere ca cele două grupe CH_3 de la azot să fie coplanare cu inelul benzenic. Dacă, prin introducerea de grupe CH_3 în poziţia *orto*, ca în III, această coplanaritate este împiedicată, momentul electric scade mult, chiar sub cel calculat pentru I (G. C. Hampson, 1937).

Legături între ioni şi dipoli electrici. Solvatare. Forţa de atracţie între un ion cu sarcina q şi un dipol permanent, μ, se poate reda prin relaţia:

$$F = \frac{q\mu}{r^2}$$

iar forţa de atracţie între doi dipoli orientaţi antiparalel, prin relaţia:

$$F = \frac{\mu_1\mu_2}{r^3}$$

Din aceste ecuaţii (valabile exact numai pentru cazul cînd distanţa r este mult mai mare decît lungimea dipolului) rezultă, pe de o parte, că (la distanţă egală) forţele de atracţie ale dipolilor sînt mult mai slabe decît forţele de atracţie dintre doi ioni, pe de altă parte, că atracţiile dipol-dipol descresc mult mai repede cu distanţa decît atracţiile ion-dipol. De fapt, numai cele din urmă au importanţă practică în unele fenomene chimice.

Legături ioni-dipoli se întîlnesc, de ex., în hidraţii, alcoolaţii şi amoniacaţii sărurilor, ca $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; $CaCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$; $CaCl_2 \cdot 6NH_3$. (Aceşti compuşi, datoriţi atracţiilor ioni-dipoli, nu trebuie confundaţi de ex. cu amoniacaţii complecşi, cu legături coordinative, v. p. 49). În compuşii de acest fel, stabili numai în stare solidă cristalizată, moleculele cu caracter de dipol (H_2O, C_2H_5OH etc.) sînt în general fixate de cationi, care, din cauza volumului mai mic, exercită forţe de atracţie mai puternice decît anionii. În soluţie, ionii (atît cationii cît şi anionii) se înconjură cu un strat de molecule polare ale dizolvantului, fixate de ioni prin forţe ioni-dipoli, de ex. în cazul sărurilor acizilor organici în apă:

Fenomenul acesta de *solvatare* (hidratare) joacă un rol hotărîtor la dizolvarea sărurilor. Acestea nu se dizolvă decît în dizolvanţi ale căror molecule sînt suficient de polare spre a forma legături de dipoli cu ionii lor. Ionii acizilor organici disociaţi se solvatează la dizolvare, la fel ca sărurile lor; acizii organici nedisociaţi, alcoolii şi aminele se dizolvă datorită formării de legături de hidrogen (v. p. 147) cu moleculele apei.

Solvatarea prin formare de legături ioni-dipoli joacă un mare rol în determinarea vitezei de reacţie în soluţii.

4. INDICI DE REFRACŢIE ŞI REFRACŢII MOLECULARE

Cînd lumina pătrunde dintr-un mediu mai puţin dens, vid sau aer, într-un mediu mai dens, ea îşi schimbă viteza (de la c_0 la c) şi, în general, îşi schimbă şi direcţia. Se numeşte *indice de refracţie*, *n*, raportul dintre sinusul unghiului de incidenţă şi sinusul unghiului de refracţie (fig. 34):

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{c_0}{c}$$

Pentru determinarea indicelui de refracţie al gazelor, mediul de referinţă este vidul; pentru lichide şi solide se poate lua şi aerul, diferenţa fiind neglijabilă.

Din ecuaţia de mai sus se vede că n are o valoare supraunitară (căci, în acest caz, $i > r$ şi $c_0 > c$). Pentru substanţele organice lichide, n variază între 1,3 şi 1,8; pentru substanţele cristalizate, între 1,3 şi 2,5. Aparatele folosite pentru măsurarea indicelui de refracţie, refractometrele, sînt de o manipulare uşoară şi de mare precizie. Determinarea indicelui de refracţie cu cinci zecimale exacte este o operaţie tot atît de rapidă ca o cîntărire pe balanţa analitică.

Indicele de refracţie este o proprietate caracteristică a fiecărei substanţe. El variază cu lungimea de undă a luminii şi cu temperatura. De aceea se lucrează la temperatură constantă şi cu lumină monocromatică, de obicei cu linia galbenă, D, a sodiului ($\lambda = 5893$ **Å**) sau cu una din cele trei linii din spectrul hidrogenului (cea roşie, H_α, cea albastră, H_β, sau cea violetă, H_γ). Temperatura şi lungimea de undă se indică, de ex. pentru linia D şi 25°, prin simbolul: n_D^{25}.

În laboratorul de chimie organică, indicele de refracţie se utilizează în primul rînd pentru identificarea substanţelor (în special lichide), pentru stabilirea purităţii lor şi pentru determinarea concentraţiei substanţelor în soluţie; în al doilea rînd, unele funcţii ale indicelui de refracţie sînt folosite în stabilirea structurii substanţelor. Indicele de refracţie serveşte, în sfîrşit, şi la determinarea momentului electric, după cum s-a arătat mai sus.

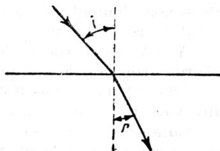


Fig. 34

Refracţia moleculară. Pe baza teoriei electromagnetice a luminii a fost dedusă o funcţie

a indicelui de refracţie şi a densităţii, *refracţia specifică* (H. A. Lorentz, L. Lorenz, 1880):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

Prin introducerea densităţii substanţei, d, în această expresie, se elimină influenţa temperaturii, scăderea indicelui cu ridicarea temperaturii fiind compensată prin scăderea concomitentă a densităţii. Produsul dintre refracţia specifică şi masa moleculară, M, se numeşte *refracţie moleculară*:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Refracţia moleculară este o proprietate caracteristică a substanţelor (n fiind un număr pur, R_m are dimensiunea unui volum·mol^{-1} şi se exprimă în $cm^3 \cdot mol^{-1}$). Această mărime este independentă de temperatură, presiune şi de starea solidă, lichidă sau gazoasă a substanţei.

Expresia de mai sus, definind refracţia moleculară, derivă din expresia polarizaţiei moleculare, pe baza relaţiei lui Maxwell dintre constanta dielectrică şi indicele de refracţie, $\varepsilon = n^2$ (v. p. 104). După cum s-a mai spus, refracţia moleculară este o măsură a polarizabilităţii electronilor (P_E) din molecule. Experienţa arată că această relaţie nu este valabilă decît pentru lungimi de undă foarte mari. În regiunea spectrului infraroşu, vizibil şi ultraviolet, indicele de refracţie variază cu lungimea de undă, şi anume, în general, creşte cînd aceasta scade. Dependenţa dintre indicele de refracţie şi lungimea de undă se numeşte *dispersie*. Se cunosc expresii matematice, aşa-numite „formule de dispersie", ce permit interpolarea şi extrapolarea indicelui de refracţie pentru alte lungimi de undă.

Măsurători exacte au arătat că refracţia moleculară nu este complet independentă de temperatură, cum cere definiţia de mai sus. Variaţia, de altfel foarte mică, se datoreşte influenţei forţelor slabe, intermoleculare, asupra polarizabilităţii electronilor din molecule. În practică se compară întotdeauna refracţii moleculare determinate din indici măsuraţi la aceeaşi temperatură (25°).

Proprietăţi aditive şi efecte constitutive. Măsurarea anumitor proprietăţi fizice ale substanţelor, cum sînt difracţiile razelor X şi ale electronilor, spectrele moleculare şi chiar momentele electrice permanente, permite obţinerea unor informaţii directe asupra geometriei şi energiei moleculelor respective sau a anumitor atomi şi legături din moleculă. Determinarea altor proprietăţi fizice, cum sînt refracţia luminii, căldura de ardere, volumul molecular etc. nu duce la o asemenea cunoaştere imediată a structurii. Totuşi, este posibil, şi în aceste cazuri, să se descompună prin calcul efectul total măsurat, produs de molecula întreagă, în efecte parţiale ce se pot atribui diferitelor elemente de structură ale moleculei. Proprietăţile fizice care pot fi tratate astfel se numesc *proprietăţi aditive* ale moleculelor sau substanţelor.

Astfel, refracţia moleculară poate fi considerată ca suma refracţiilor tuturor atomilor ce compun molecula. Ipoteza de bază este că fiecare atom, independent de ceilalţi atomi din moleculă, contribuie întotdeauna cu o anumită valoare constantă, la refracţia moleculară a moleculei din care face parte.

Cunoscîndu-se deci *refracţiile atomice* ale diferitelor elemente, se poate calcula refracţia moleculară prin simplă însumare. Aplicarea metodei la diverse proprietăţi fizice a arătat că în general principiul aditivităţii nu se verifică

riguros. Valorile calculate aditiv arată, față de valorile determinate experimental, anumite diferențe, caracteristice pentru anumite structuri. Aditivitatea este deci modificată de unele *efecte constitutive*. Astfel, dacă se calculează, prin însumarea refracțiilor atomice, refracția moleculară a unei alchene, valoarea obținută este mai mică decît refracția moleculară determinată experimental cu o anumită diferență, aceeași în toate moleculele în care apare o dublă legătură. Aceasta a fost numită *incrementul dublei legături* (simbol |=). În mod asemănător s-a atribuit triplei legături, un increment caracteristic (simbol |≡).

S-a constatat de asemenea că oxigenul are o refracție atomică diferită cînd este legat în molecula unui alcool, unui eter sau unei aldehide, dar are aproximativ aceeași valoare în toți alcoolii, în toți eterii și în toate aldehidele.

Cunoscînd valorile medii ale refracțiilor atomice și incrementele diferitelor legături multiple, se poate calcula refracția moleculară a unei substanțe. Prin compararea acestei valori calculate cu cea găsită experimental, se confirmă sau se infirmă formula de structură atribuită substanței.

Analog refracțiilor atomice, se pot calcula *refracții de legătură*, considerîndu-se refracția moleculară ca suma refracțiilor tuturor legăturilor din moleculă. Cum refracția luminii este determinată de electronii de legătură ai moleculei (și nu de atomii ei), metoda aceasta a însumării refracțiilor de legătură redă desigur mai exact fenomenul fizic. Un avantaj al metodei constă în aceea că face inutilă folosirea incrementelor legăturilor multiple și permite să se țină seamă mai exact de variațiile constitutive, prin atribuirea de valori puțin diferite aceleiași legături, cînd apare în structuri diferite (v. tabela, p. 119).

Determinarea refracțiilor atomice și refracțiilor de legătură. S-a observat că refracțiile moleculare (determinate experimental, după formula Lorentz-Lorenz) ale termenilor succesivi ai unei serii omoloage, variază de la un termen la altul cu o diferență constantă. Este evident că aceasta este refracția grupei CH_2:

	R_{mD}	Δ_{CH_2}
n-Pentan	25,266	
		4,641
n-Hexan	29,907	
		4,647
n-Heptan	34,554	
		4,635
n-Octan	39,189	
		4,656
n-Nonan	43,845	

Refracția moleculară *medie* a grupei CH_2 (ținînd seama și de alte serii omoloage) este 4,645. Din această valoare se calculează constanta atomică a hidrogenului, în modul următor (formulele în paranteze pătrate reprezintă refracțiile moleculelor, atomilor sau legăturilor respective):

$$[C_7H_{16}] - 7\,[CH_2] = 2\,[H]$$

$$34{,}554 - (7 \cdot 4{,}645) = 2 \cdot 1{,}02$$

Refracția atomică a carbonului decurge apoi simplu, din următorul raționament:

$$[CH_2] - 2\,[H] = [C];\; 4{,}64 - (2 \cdot 1{,}02) = 2{,}60$$

Refracția atomică a oxigenului, în alcooli, se află scăzînd din refracția moleculară (determinată experimental) a unui alcool cu formula $C_nH_{2n+2}O$, refracția moleculară a hidrocarburii corespunzătoare, C_nH_{2n+2}. Refracția atomică a oxigenului, în aldehide sau cetone, se deter-

mină scăzînd de n ori valoarea constantei grupei CH_2, din refracţia moleculară a unei aldehide sau cetone, cu formula $C_nH_{2n}O$ etc.

Incrementul dublei legături se află comparînd refracţia moleculară a unei alchene cu aceea a alcanului corespunzător, căci:

$$|^{=} = [R_2C{=}CR_2] + 2[H] - [R_2CH{-}CHR_2]$$

Valoarea medie cea mai exactă aflată astfel este $|^{=} = 1{,}57$.

Pentru *determinarea refracţiilor de legătură* se consideră că:

$$[C{-}C] = {}^1/_2[C]$$

$$[C{-}H] = {}^1/_4[C] + [H]$$

$$[CH_2] = [C{-}C] + 2[C{-}H]$$

Refracţia dublei legături se deduce din refracţia moleculară a unui compus nesaturat şi a compusului saturat corespunzător, astfel:

$$[C{=}C] = [R_2C{=}CR_2] + 2[C{-}H] + [C{-}C] - [R_2CH{-}CHR_2]$$

$$[C{=}C] = |^{=} + [C]$$

Pe această cale (utilizîndu-se un număr mare de determinări de refracţii la substanţe individuale) au fost calculate refracţiile de legătură din tabela 10 (Vogel, 1952). Sînt redate aici numai refracţiile de legătură pentru linia D a sodiului.

Următorul exemplu de calcul arată modul de utilizare al tabelei. Molecula fenil-ciclopentil-metanolului, $C_6H_5{-}CHOH{-}C_5H_9$, conţine următoarele legături:

$$6\,[C{\cdots}C] + 5\,[C{-}C]\ (\text{ciclopentan}) + 2\,[C{-}C] + 15\,[C{-}H] + [C{-}O] + [O{-}H]$$

Înlocuind cu valorile din tabelă şi adunînd se obţine: $R_{mD} = 53{,}36\ cm^3 \cdot mol^{-1}$.

Refracţia moleculară şi structura moleculelor. Folosirea refracţiei moleculare, în probleme de structură, se bazează pe comparaţia valorii găsite experimental (prin aplicarea formulei Lorentz-Lorenz) cu valoarea calculată aditiv (cu ajutorul datelor din tabelă). Identitatea valorilor aflate pe cele două căi se consideră ca o dovadă în favoarea structurii presupuse. (Valorile discutate în cele ce urmează sînt determinate cu linia D a sodiului.)

La moleculele fără conjugare, concordanţa este, de obicei, bună. La cei nouă heptani izomeri, refracţiile moleculare, R_m, variază între limitele 34,28 şi 34,62, care diferă între ele numai cu cca. 1%, valoarea calculată fiind 34,59. După cum se vede, apariţia unor atomi de carbon terţiari şi cuaternari, în molecule, nu influenţează sensibil refracţia moleculară.

Următoarele cîteva refracţii moleculare, ale unor substanţe cu structură mai complicată, arată ordinul de mărime al abaterilor ce se observă de obicei între valorile calculate şi determinate.

	$R_{m\,(exp.)}$	$R_{m\,(calc.)}$	Δ
$ClCH{=}CHCl$ (*trans*)	20,56	20,54	+0,02
$ClCH{=}CHCl$ (*cis*)	20,25	20,54	—0,29
CH_3COOH	12,99	12,90	+0,09
$CH_3(CH_2)_6CN$	38,97	39,03	—0,06
$(C_2H_5)_2C{=}NOH$	29,60	29,79	—0,19
$CH_3OCH_2CH_2CN$	22,11	22,22	—0,11

Tabela 10

Refracții de legături covalente, R_D, pentru calculul refracțiilor moleculare
(linia D a sodiului)

Legătura	R_D	Legătura	R_D
C—H	1,676	C=O (metil-cetone)	3,49
C—C	1,296	C—S	4,61
C=C	4,17	C=S	11,91
C≡C (terminal)	5,87	C—N	1,57
C≡C (neterminal)	6,24	C=N	3,76
C—C (ciclopropan)	1,49	C≡N	4,82
C—C (ciclobutan)	1,37	O—H (alcooli)	1,66
C—C (ciclopentan)	1,26	O—H (acizi)	1,80
C—C (ciclohexan)	1,27	S—H	4,80
C⋯C (aromatic)	2,688	S—S	8,11
C_6H_5	24,508	S—O	4,94
C—F	1,44	S→O	—0,20
C—Cl	6,51	N—H	1,76
C—Br	9,39	N—O	2,43
C—I	14,61	N→O	1,78
C—O (alcooli, eteri)	1,54	N=O	4,00
C—O (acetali, esteri)	1,46	N—N	1,99
C=O	3,32	N=N	4,12

Legăturile duble și triple se manifestă prin refracții de legătură mari, electronii π fiind mai ușor polarizabili decît electronii σ. Legăturile duble și triple pot astfel fi ușor identificate cu ajutorul refracției moleculare. Chiar și legăturile σ din inelele cu tensiune, cum sînt ciclopropanul și ciclobutanul, prezintă refracții de legătură mărite (v. tabela), ceea ce poate servi la recunoașterea acestor inele.

Sistemele de duble legături conjugate produc o creștere sensibilă a refracției moleculare, în raport cu valorile calculate aditiv. Diferența, numită

exaltaţia refracţiei moleculare, *E*, este un criteriu important pentru recunoaşterea conjugării, după cum se poate vedea din următoarele exemple:

	$R_{m\ (exp.)}$	$R_{m\ (calc.)}$	*E (Exaltaţie)*
$H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	28,99	28,99	0
$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$	30,64	28,99	+1,65
$H_2C=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	29,75	28,99	+0,76
$CH_3-CH=CH-CH=O$	21,50	20,14	+1,36
$CH_3-CH=CH-CO-CH_3$	25,78	24,95	+0,83

Trebuie remarcat că numai la sistemele cu conjugare deschisă se observă exaltaţie. Sistemele stabilizate prin conjugare izovalentă prezintă chiar o uşoară depresiune, cum este cazul la benzen:

$$3\,[C-C]\,(\text{ciclohexan}) + 3\,[C=C] + 6\,[C-H] = 26{,}38$$

$$R_{m\ (calc.)}\ 26{,}38; \qquad R_{m\ (exp.)}\ 26{,}18; \qquad E = -0{,}20$$

Se produce conjugare şi între un inel benzenic şi o grupă de atomi (catenă laterală) posedînd duble legături. Conjugarea se manifestă prin exaltaţia refracţiei moleculare:

	$C_6H_5-CH=CH_2$	$C_6H_5-C(=O)CH_3$	$C_6H_5-NO_2$
$R_{m\ (exp.)}$	36,35	36,27	32,72
$R_{m\ (calc.)}$	35,00	35,62	31,86
E	+1,35	+0,65	+0,86

	$C_6H_5-CH=CH-CH=O$	$C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5$
$R_{m\ (exp.)}$	43,51	53,62
$R_{m\ (calc.)}$	39,62	50,54
E	+3,89	+3,08

Chiar la compuşii aromatici în care se produce o conjugare *p*-π mai puternică, cum sînt anilina şi dimetilanilina, se observă o exaltaţie notabilă. La clorbenzen (şi la toluen) exaltaţia scade pînă aproape de limita erorilor experimentale, ceea ce indică un efect de conjugare slab:

	$C_6H_5-NH_2$	$C_6H_5-N(CH_3)_2$	C_6H_5-Cl	$C_6H_5-CH_3$
$R_{m\ (exp.)}$	30,58	40,82	31,14	31,06
$R_{m\ (calc.)}$	29,60	39,27	31,02	30,83
E	+0,98	+1,55	+0,12	+0,23

În urma răspîndirii metodelor spectrale, în special a spectrelor infraroşii, importanţa refractometriei, în lucrări de stabiliri de structură, a scăzut mult. Indicele de refracţie rămîne însă o bună constantă fizică pentru identificarea substanţelor lichide şi pentru controlul purităţii lor.

5. MAGNETISMUL COMPUŞILOR ORGANICI

Orice sarcină electrică în mişcare produce un cîmp magnetic, de aceea orice electron din învelişul de electroni al unui atom este un minuscul magnet elementar şi posedă deci un *moment magnetic orbital.* Afară de acesta, datorită mişcării în jurul propriei sale axe, fiecare electron posedă un *moment magnetic de spin.* În marea majoritate a moleculelor şi ionilor, orbitalii sînt ocupaţi de perechi de electroni, aşa că momentele orbitale şi momentele de spin ale acestora se compensează două cîte două. Asemenea molecule şi ioni nu au momente magnetice permanente. Moment magnetic permanent, μ, posedă numai moleculele care conţin un electron (sau mai mulţi electroni) cu spin necompensat.

Cînd un cîmp magnetic acţionează asupra unor molecule sau ioni posedînd momente magnetice permanente, acestea se comportă ca nişte mici magneţi, orientîndu-se în direcţia cîmpului; se observă fenomenul macroscopic numit *paramagnetism.* Substanţele ale căror molecule sau ioni nu posedă momente magnetice permanente suferă, în prezenţa cîmpului magnetic, o influenţă de sens opus şi mult mai slabă, numită *diamagnetism.* Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei. Cîmpul magnetic induce în orice atom şi moleculă curenţi circulari, ale căror cîmpuri magnetice sînt opuse cîmpului inductiv principal. Această mişcare indusă a electronilor este fireşte suprapusă peste mişcarea lor normală, dar ea poate fi decelată prin măsurători adecvate.

Susceptibilitate magnetică. Substanţele se clasifică, din punct de vedere al comportării lor într-un cîmp magnetic, în *diamagnetice*, *paramagnetice* şi *feromagnetice.* Introduse în partea neomogenă a unui cîmp magnetic, substanţele diamagnetice sînt respinse spre regiunea de intensitate minimă, iar substanţele paramagnetice sînt atrase spre regiunea de intensitate maximă a cîmpului. Substanţele de ambele tipuri, introduse în regiunea omogenă a cîmpului magnetic, nu suferă nici o influenţă. Plasate în regiunea omogenă a cîmpului magnetic, substanţele feromagnetice sînt atrase spre unul din polii magnetului. Feromagnetismul nu este o proprietate a atomilor sau moleculelor, ci a reţelelor cristaline ale anumitor substanţe; nu are aplicaţii directe în chimia organică.

Pentru caracterizarea proprietăţilor magnetice ale substanţelor, se defineşte o mărime numită *susceptibilitate magnetică*, dependentă de permeabilitatea magnetică a compusului respectiv. Susceptibilitatea magnetică este o proprietate caracteristică a fiecărei substanţe. Ea poate fi determinată măsurînd forţa care se exercită asupra substanţei, cînd aceasta este plasată într-un cîmp magnetic neomogen.

Dispozitivul obişnuit pentru măsurarea susceptibilităţii magnetice (fig. 35) constă dintr-o balanţă sensibilă, de al cărei taler este suspendată proba plasată într-un cîmp magnetic neomogen. Neomogenitatea cîmpului este deter-

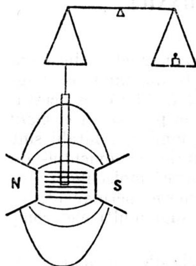


Fig. 35. Dispozitiv experimental pentru determinarea susceptibilităţii magnetice (după Gouy).

minată de forma tronconică a polilor electromagnetului. Atracţia sau respingerea substanţei, în cîmpul magnetic, se manifestă printr-o creştere sau o scădere aparentă a greutăţii. Din aceasta se deduce (prin comparaţie cu substanţe cu susceptibilitate magnetică cunoscută) *susceptibilitatea de volum*, $\varkappa$, adică susceptibilitatea unui cm³ al substanţei. *Susceptibilitatea de masă*, χ, se află împărţind $\varkappa$ la densitatea, d, a substanţei. *Susceptibilitatea moleculară* se defineşte: $\chi_{mol} = \chi \cdot M$, în care M este greutatea moleculară a substanţei.

Susceptibilitatea diamagnetică are o valoare negativă, de obicei mică (χ_{mol} de ordinul de mărime 10^{-5} unităţi C.G.S.). Substanţele paramagnetice sînt relativ rare. În toate cazurile cunoscute, susceptibilitatea paramagnetică (pozitivă) este mult mai puternică (χ_{mol} de ordinul de mărime 10^{-3}) decît cea diamagnetică. Din cele de mai sus rezultă:

$$\chi_{mol} = -\chi_{dia} + \chi_{para} \tag{1}$$

În cazul substanţelor paramagnetice, susceptibilitatea moleculară determinată experimental reprezintă deci suma algebrică între un număr negativ mic şi un număr pozitiv, de obicei mult mai mare.

Moleculele (sau ionii) substanţelor paramagnetice au un *moment magnetic permanent*. Substanţele diamagnetice nu au moment electric în absenţa unui cîmp magnetic, dar dobîndesc un *moment magnetic indus*, în prezenţa unui cîmp. Susceptibilitatea diamagnetică este independentă de temperatură; susceptibilitatea paramagnetică scade invers proporţional cu temperatura fiindcă mişcările termice ale moleculelor se opun orientării lor în cîmpul magnetic. Există, după cum se vede, o oarecare analogie cu momentul electric. Ecuaţia 1 de mai sus poate fi scrisă în forma următoare (analoagă ecuaţiei 7 de la p. 104):

$$\chi_{mol} = -\chi_{dia} + C/T \tag{2}$$

Constanta de proporţionalitate C (constanta lui Curie) are valoarea:

$$C = \frac{N\mu^2}{3k}, \text{ iar } \chi_{para} = \frac{C}{T} = \frac{N\mu^2}{3kT} \tag{3}$$

în care N este numărul lui Avogadro, k este constanta lui Boltzmann, iar μ este momentul magnetic permanent al moleculei. De aici rezultă:

$$\mu = \sqrt{\frac{3k}{N} \cdot \chi_{para} T} = 2{,}84 \sqrt{\chi_{para} T} \text{ (în } \mu_B) \tag{4}$$

Mişcarea electronilor în orbitali fiind cuantificată, momentul magnetic poate avea numai anumite valori. În consecinţă, se utilizează pentru momentul magnetic o unitate specială, *magnetonul Bohr*, μ_B, reprezentat printr-o expresie ce cuprinde patru constante naturale fundamentale bine cunoscute (v. p. 55):

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} \tag{5}$$

Introducînd valorile numerice ale acestor constante se obţine: $1\mu_B = 0{,}9270 \cdot 10^{-20}$ gauss · cm³.

Mişcările electronilor în atomi şi molecule determină în acestea un *moment mecanic orbital* şi un *moment mecanic de spin*. Între momentul magnetic măsurat în modul indicat mai sus şi momentul mecanic, p, există relaţia:

$$\mu = g\,\frac{e}{2m}\,p \tag{6}$$

Cînd μ este un moment orbital pur, atunci factorul g (factorul lui Landé) are valoarea 1, cînd μ este un moment de spin, g are valoarea 2. Factorul g poate fi determinat prin metoda rezonanţei electronice de spin.

Paramagnetism. Se întîlneşte paramagnetism: *a.* La atomii sau ionii monoatomici ce posedă orbitali ocupaţi de cîte un singur electron. *b.* La molecule (sau ioni poliatomici) în a căror compunere intră elemente cu orbitali ocupaţi de un singur electron. În această categorie intră numai elementele tranziţionale, cu orbitali d sau f, parţial ocupaţi. *c.* La molecule cu număr impar de electroni, în care un orbital este ocupat de un singur electron. Asemenea molecule se numesc radicali liberi.

Paramagnetismul radicalilor liberi se datoreşte numai momentului de spin al electronului cu spin necompensat. La fel, un electron cu spin necompensat situat într-un orbital s, determină numai un moment de spin. În celelalte cazuri se manifestă şi momentele magnetice orbitale. Diferitele momente magnetice dintr-o moleculă se însumează vectorial, cu respectarea anumitor reguli cuantice.

Se poate demonstra, prin procedee mecanic cuantice, că momentul magnetic, μ, al unui mol de substanţă, cu n electroni necompensaţi în moleculă, exprimat în magnetoni Bohr, este:

$$\mu = \sqrt{n\,(n+2)}\ \mu_B \tag{7}$$

Din această expresie se pot calcula momentele, μ, ale unor substanţe cu $n = 1, 2, 3, \ldots$ electroni necompensaţi. Introducînd valorile astfel aflate în

ecuația 3, se află susceptibilitatea magnetică χ_{mol}, a acestor substanțe:

Tabela 11

n	μ în μ_B	$\chi_{mol} \cdot 10^6$ (20°C)
1	$\sqrt{3} = 1{,}73$	1280 C.G.S. e.m./mol
2	$\sqrt{8} = 2{,}84$	3390
3	$\sqrt{15} = 3{,}87$	6530

Cum χ_{mol} este o proprietate ce poate fi determinată experimental în modul arătat mai sus, prin măsurarea ei se poate recunoaște prezența unui electron necompensat într-o moleculă și evalua concentrația moleculelor cu electroni necompensați într-un amestec. Un mol de radicali liberi, cu un electron necompensat în moleculă, are după cum se vede o susceptibilitate paramagnetică moleculară: $\chi_{mol} = +1280 \cdot 10^{-6}$ C.G.S. e.m./mol[1], la 20°C (293°K).

La aplicarea acestei metode (v. cap. „Radicali liberi“) trebuie să se țină seama că susceptibilitatea paramagnetică scade mult cu creșterea temperaturii. Pe de altă parte, nu se poate neglija faptul că, în moleculele paramagnetice, diamagnetismul nu este eliminat, așa că mărimea χ_{mol} măsurată efectiv include și un termen negativ, mai mic, de diamagnetism, conform ecuației 1. De aceea este necesar să se corecteze susceptibilitatea moleculară măsurată, printr-un termen diamagnetic calculat din constante atomice și incremente de legătură, în modul arătat mai jos. (Termenul diamagnetic nu reprezintă de obicei decît cîteva procente din susceptibilitatea paramagnetică.)

Diamagnetismul compușilor organici. Diamagnetismul este o proprietate a tuturor substanțelor, datorită inducerii în atomi și molecule, sub influența unui cîmp magnetic exterior, a unor momente magnetice opuse cîmpului (și independente de temperatură). Susceptibilitatea diamagnetică moleculară, χ_{mol}, se determină în modul arătat mai sus, cu balanța lui Gouy și se notează cu semnul *minus*.

Toate moleculele și atomii cu număr par de electroni, în care momentele magnetice sînt compensate, nu prezintă decît diamagnetism. Cum majoritatea electronilor din molecule sînt localizați la atomi, efectul global măsurat sub formă de susceptibilitate moleculară diamagnetică se poate calcula aditiv, din constante atomice și incremente pentru legături duble, triple etc., într-un mod mult asemănător cu cel folosit la refracția moleculară și la alte proprietăți fizice (P. Pascal, 1910).

---

[1] Unități electromagnetice c.g.s. pe mol.

O tabelă cuprinzînd cîteva constante atomice și incremente diamagnetice de legături multiple este redată mai departe.

Constante diamagnetice ale atomilor și incrementele legăturilor multiple

Atomi	$-10^6\chi$	Legături	$-10^6\chi$
H	2,9	C=C	—5,5
C	6,0	C≡C	—0,8
O	4,6	C=O	—6,3
N	5,6	C=N	—8,2

Rezonanță electronică de spin (RES). Metoda rezonanței electronice de spin (rezonanță paramagnetică electronică) se bazează pe observarea spectroscopică a unor tranziții între niveluri de energie diferite, depinzînd de orientarea spinului electronic. Un electron necompensat posedă, după cum s-a mai spus, datorită rotației în jurul propriei axe, un moment magnetic de spin. Din cauza aceasta, electronul se comportă ca un mic magnet și tinde, sub influența unui cîmp magnetic exterior, să se alinieze în sensul cîmpului. Fenomenul prezintă analogie cu tendința de orientare a acului unei busole într-un cîmp magnetic. Spre deosebire de aceasta, fenomenul la scara electronului este cuantificat, așa că momentul magnetic, μ, nu poate adopta decît două orientări diferite, determinate de numărul cuantic de spin $s = \frac{1}{2}\cdot$ Una dintre aceste orientări, „paralelă“ cu cîmpul exterior, mai săracă în energie, posedă energia $-\frac{1}{2}\, g\mu_B H$, iar cealaltă, „antiparalelă“ cu cîmpul, posedă energia $+\frac{1}{2}\, g\mu_B H$. (În aceste expresii, constanta g are semnificația arătată la p. 123; μ_B este magnetonul Bohr, iar H este cîmpul magnetic.) Energia necesară pentru o reorientare a magnetului elementar, de la sensul cu energie mică la acela cu energie mare, este deci:

$$\Delta E = g\mu_B H \tag{8}$$

Cum, pe de altă parte, $\Delta E = h\nu$, frecvența care corespunde acestei energii va fi:

$$\nu = \frac{g\mu_B H}{h} \tag{9}$$

Se va produce deci o tranziție de reorientare, numai atunci cînd se absoarbe o cuantă de energie radiantă cu frecvența ν.

Expresia de mai sus se deosebește într-un mod esențial de expresiile de echivalență obișnuite ale spectrelor rotatorii, vibratorii și electronice (p. 91),

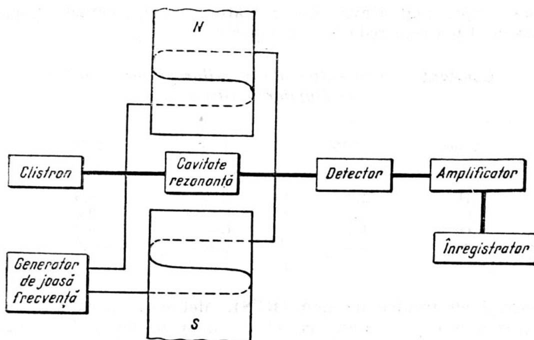


Fig. 36. Schema unui aparat pentru determinarea spectrelor de rezonanță electronică de spin.

prin faptul că nivelurile de energie proprii ale moleculei absorbante (și deci și frecvența, ν) variază cu intensitatea cîmpului magnetic H. Se produce deci absorbție numai dacă ν are o valoare acordată cu intensitatea cîmpului H.

Un cîmp magnetic de 10 000 Oe (oersted), cum sînt cele folosite în practică, determină, conform ecuației 9, absorbția la o frecvență de cca. 28 000 MHz, corespunzînd unei lungimi de undă de cca. 1 cm. Rezonanța electronică de spin se situează deci în regiunea spectrală a microundelor.

Dispozitivul experimental pentru determinarea spectrelor de rezonanță electronică de spin se bazează pe tehnica microundelor (v. și p. 93). Drept sursă de radiație servește un tub electronic clistron, legat printr-un ghid de unde de o cavitate rezonantă. Aceasta conține substanța și este situată între polii unui electromagnet. Aici are loc, la valori concordante ale mărimilor ν și H, absorbție de energie, care se manifestă printr-o scădere a intensității undei. Energia radiantă este apoi transformată de un detector în curent electric care este amplificat și condus la un instrument înregistrator. Cum varierea frecvenței radiației produsă de clistron prezintă dificultăți, se modifică progresiv intensitatea H a cîmpului magnetic, cu ajutorul unui generator de joasă frecvență auxiliar (fig. 36). Se obțin pe înregistrator curbe ca acelea din fig. 37 *a* și *b*, reprezentînd intensitatea absorbției în funcție de cîmpul H (curba *b* reprezintă derivata întîi a curbei *a*, așa cum se obține la majoritatea aparatelor).

Primele determinări de rezonanță electronică de spin au fost efectuate de E. Zavoiski (1945), la $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, și de B.M. Kozirev și G. Salikhov (1947), la un radical organic. Metoda este importantă mai ales pentru detectarea și determinarea cantitativă a radicalilor liberi, fiind incomparabil mai sensibilă și exactă decît metoda susceptibilității paramagnetice. Prin studiul

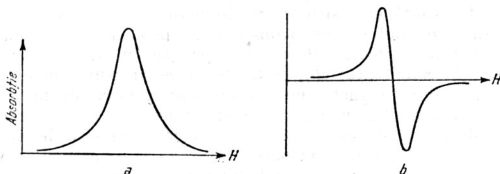


Fig. 37. Spectre de rezonanță electronică de spin (intensitatea absorbției în funcție de cîmpul magnetic).

așa-numitei *structuri hiperfine* a benzilor de absorbție se obțin și alte informații importante despre structura radicalului.

Mărimea g, din ecuația 9 de la p. 125, este o proprietate a substanțelor și poate fi determinată cu ajutorul acestei ecuații, dacă se lucrează cu ν și H cunoscute. La radicalii liberi organici, g are valoarea aproximativ (dar nu exact) 2. Acest rezultat confirmă o concluzie mai veche a măsurătorilor de susceptibilitate, anume că momentul paramagnetic al radicalilor liberi este determinat numai de momentul de spin al electronului, fără vreo influență din partea momentelor orbitale. La metalele tranziționale și la lantanide, momentele orbitale se manifestă însă puternic.

Rezonanță magnetică nucleară (RMN). Nu numai electronii, dar și nucleele multor atomi se comportă ca mici magneți permanenți. Momentele lor magnetice sînt însă de cca. 10^3 ori mai mici decît momentele electronilor. Nucleele atomice posedă numere cuantice de spin nuclear, I, similare numerelor cuantice electronice. Nucleele atomice care sînt compuse dintr-un număr par de protoni și neutroni au spinul magnetic nuclear $I = 0$ și deci nu au moment magnetic (^{12}C, ^{16}O și ^{32}S). Numai acele nuclee au moment magnetic, care conțin un număr impar de protoni, de neutroni sau de ambele aceste particule. Printre acestea sînt utilizate, pentru măsurători de rezonanță magnetică nucleară, în special nucleele ^1H, ^{19}F și ^{31}P care au numărul cuantic de spin $1/2$.

Cînd un nucleu cu număr cuantic de spin diferit de zero este plasat într-un cîmp magnetic, vectorul momentului magnetic se poate orienta în diferite moduri, fiecare orientare corespunzînd unei anumite energii a magnetului nuclear. În total sînt permise $2I + 1$ orientări, deci pentru un nucleu cu numărul de spin $I = 1/2$ sînt posibile două orientări. Pentru fiecare orientare a magnetului nuclear în cîmpul magnetic, momentul magnetic poate fi considerat ca rezultanta a două componente, una paralelă, iar cealaltă perpendiculară pe cîmpul aplicat. Dacă însemnăm cu μ componenta momentului magnetic în direcția paralelă cîmpului, atunci diferența între nivelurile de energie ale celor două orientări permise ale unui nucleu (cu număr de spin nuclear $1/2$), într-un cîmp H_0, este:

$$\Delta E = (\mu H_0)/I$$

iar frecvența ν_0 la care se produce tranziția între cele două niveluri este dată de relația $\Delta E = h\nu_0$ (în care h este constanta lui Planck). Într-un cîmp $H_0 = 10000$ Oe și pentru nucleul hidrogenului (proton), $\nu_0 = 42{,}577$ megacicli/secundă.

O asemenea frecvenţă este situată în domeniul spectral al undelor de radio. Drept sursă de radiaţii se utilizează un post de emisie care emite o frecvenţă constantă. Pentru detectare serveşte un montaj cu punte de înaltă frecvenţă. Substanţa, conţinută de obicei într-un tub de sticlă, este plasată într-un cîmp magnetic perfect omogen, generat de un magnet. Variindu-se cîmpul magnetic (cu ajutorul unei bobine auxiliare), magneţii nucleari sînt excitaţi de la orientarea de energie joasă la orientarea de energie înaltă, în momentul cînd este atinsă valoarea $H_0 = h\nu_0 I/\mu$ particulară a nucleului cercetat. Prin aceasta se induce, în bobina de recepţie, un semnal care este detectat, amplificat şi înregistrat.

Spectrele de rezonanţă magnetică nucleară (spectre RMN) ne informează despre cîmpurile magnetice locale ce înconjură un anumit nucleu magnetic. Cum aceste cîmpuri magnetice emană de la mişcările electronilor şi de la dipolii magnetici ai nucleelor din vecinătate, se pot trage o serie de concluzii despre distribuţia acestor electroni şi despre aranjarea nucleelor vecine, adică despre structura, stereochimia şi legăturile moleculelor respective. Deşi recentă, metoda spectrelor RMN a devenit de o importanţă primordială pentru cercetarea chimică. Fiecare substanţă are un spectru RMN caracteristic, care poate servi pentru identificarea substanţei, ca „amprentă digitală“, în acelaşi mod ca spectrele în infraroşu. Afară de aceasta, în spectrele RMN apar unele efecte deosebit de utile pentru elucidarea problemelor de structură.

Deplasări chimice. Ecuaţiile de mai sus arată în ce mod frecvenţa ν_0, care excită un magnet nuclear, depinde de cîmpul magnetic H_0 aplicat acestui nucleu. În practică se observă întotdeauna o mică diferenţă între H_0 şi cîmpul aparent observat H_{ap}:

$$H_0 = H_{ap}(1 - \sigma)$$

Mărimea σ, numită *constantă de ecranare*, depinde de vecinătăţile particulare ale fiecărui nucleu, şi anume ea măsoară un efect al cîmpului asupra mişcării electronilor. Cîmpul magnetic aplicat determină o mişcare a electronilor în jurul nucleului, într-un plan perpendicular pe cîmp, producînd astfel un cîmp opus celui aplicat. Acesta măreşte ecranarea nucleului, deplasînd rezonanţa spre valori mai mari ale cîmpului. Din cauza aceasta fiecare tip de protoni dintr-o moleculă produce, în spectrul RMN, un semnal diferit.

În practică se utilizează o substanţă de referinţă, care se adaugă în soluţie în cantităţi mici (standard intern). Dacă se notează cu H_s şi H_r cîmpurile magnetice ale substanţei cercetate şi ale substanţei de referinţă, se defineşte astfel o mărime δ (fără dimensiuni) numită *deplasarea chimică*:

$$\delta = 10^6 (H_s - H_r)/H_r = 10^6 (\nu_s - \nu_r)/\nu_r$$

La determinarea spectrelor RMN ale nucleelor de hidrogen se foloseşte de obicei drept standard intern tetrametilsilanul, $(CH_3)_4Si$, care dă un singur semnal de rezonanţă, într-o regiune în care nu apar decît rar semnalele altor protoni.

În figura 38*a* este redat spectrul RMN al etanolului, care după cum rezultă din formula de structură, $CH_3—CH_2—OH$, conţine trei tipuri de protoni.

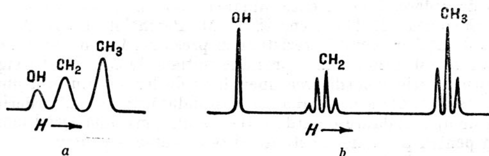


Fig. 38. Spectre de rezonanţă magnetică nucleară protonică ale etanolului. *a*. — Spectru de rezoluţie joasă; *b* — spectru de rezoluţie înaltă, prezentînd structură fină.

Aria fiecărui semnal din spectrul RMN este proporţională cu numărul de protoni care produc acel semnal. Ariile relative ale celor trei semnale din spectrul etanolului sînt în raporturile 3:2:1 şi corespund deci protonilor de la grupele CH_3, CH_2 şi OH. Exemplul acesta arată în ce mod este posibil să se determine numărul protonilor cu vecinătăţi identice dintr-o moleculă.

Interacţiuni de cuplare a spinilor nucleari. Figura 38*b* reprezintă spectrul RMN al etanolului cu un aparat de rezoluţie înaltă. Se observă aceleaşi trei semnale ca în spectrul de rezoluţie joasă, dar fiecare semnal prezintă structură fină, adică este scindat în mai multe benzi înguste. Structura fină este datorită faptului că spinul unui magnet nuclear, dintr-o anumită poziţie a moleculei, poate cupla cu spinii magneţilor nucleari din alte poziţii. Efectul se transmite prin electronii de legătură. După cum se vede, semnalul grupei CH_3 este scindat într-un triplet, iar semnalul grupei CH_2 este scindat într-un cvartet. Distanţele dintre maximele semnalelor structurii fine sînt o măsură pentru *constanta de cuplare spin-spin*, *J*, care este independentă de cîmpul aplicat şi se exprimă în cicluri/secundă. Cunoaşterea acestei constante este de mare utilitate în lucrări pentru determinarea structurii.

6. TERMOCHIMIE. ENERGII DE LEGĂTURĂ

Cunoaşterea *căldurilor de reacţie* (entalpiilor de reacţie, ΔH) este interesantă din două motive: pentru a evalua conţinutul în energie al moleculelor şi pentru a prevedea mersul reacţiilor chimice. Aici ne vom ocupa de primul dintre aceste aspecte (v. şi p. 149).

Sînt două metode pentru determinarea căldurilor de reacţie, una directă, alta indirectă. Prima constă în efectuarea reacţiei într-un calorimetru, care fireşte trebuie să fie anume adaptat pentru fiecare reacţie studiată. Metoda indirectă constă în determinarea căldurii de ardere. Arderea duce în toate cazurile la aceiaşi produşi de reacţie (CO_2, H_2O, N_2, HCl, Br_2, I_2, SO_2 etc.). Cunoscîndu-se căldurile de ardere ale tuturor compuşilor ce iau parte la o reacţie, se poate uşor calcula căldura (entalpia) de reacţie, a reacţiei respective, prin aplicarea legii lui Hess.

Călduri de ardere. Pentru determinarea căldurii de ardere se utilizează bomba calorimetrică (J. Thomsen, 1851; M. Berthelot, 1864). Aceasta este un recipient de oţel inoxidabil, rezistent la presiune, în care se arde o cantitate cîntărită de substanţă, sub o presiune iniţială de cca. 20 at oxigen. Substanţa se aprinde prin volatilizarea unei sîrme de fer, cu ajutorul unui curent electric, şi este instantanee. Bomba este cufundată, în timpul arderii, într-un calorimetru de apă. Căldura de ardere (la volum constant) astfel măsurată se recalculează pentru presiune constantă şi se corectează pentru abaterile de la condiţiile gazelor ideale.

Metoda bombei calorimetrice a fost mult perfecţionată în timpul din urmă. În afară de bomba calorimetrică statică, menţionată mai sus, se uti-

Tabela 12

Călduri de ardere ale alcanilor, alchenelor şi alcoolilor primari[1]

Alcani normali:		$-\Delta H_c$ kcal/mol	Diferenţe pentru grupa CH_2
Metan	CH_4	212,80	
Etan	C_2H_6	372,82	160,02
Propan	C_3H_8	530,60	157,78
n-Butan	C_4H_{10}	687,65	157,05
n-Pentan	C_5H_{12}	845,16	157,51
n-Hexan	C_6H_{14}	1002,6	157,4
n-Heptan	C_7H_{16}	1160,0	157,4
n-Octan	C_8H_{18}	1317,4	157,4
Alchene cu dublă legătură marginală:			
Etenă	$H_2C=CH_2$	337,23	
Propenă	$H_2C=CHCH_3$	491,99	154,76
1-*n*-Butenă	$H_2C=CHC_2H_5$	649,45	157,46
1-*n*-Pentenă	$H_2C=CHC_3H_7$	806,8	157,4
1-*n*-Hexenă	$H_2C=CHC_4H_9$	964,3	157,5
1-*n*-Heptenă	$H_2C=CHC_5H_{11}$	1121,7	157,4
1-*n*-Octenă	$H_2C=CHC_6H_{13}$	1279,1	157,4
1-*n*-Nonenă	$H_2C=CHC_7H_{15}$	1436,6	157,5
1-*n*-Decenă	$H_2C=CHC_8H_{17}$	1594,0	157,4
Alcooli primari cu catenă normală:			
Metanol	CH_3OH	182,58	
Etanol	C_2H_5OH	336,78	154,20
Propanol	C_3H_7OH	493,20	156,42
Butanol	C_4H_9OH	649,90	156,70
Pentanol	$C_5H_{11}OH$	806,75	156,85
Hexanol	$C_6H_{13}OH$	963,60	156,85
Heptanol	$C_7H_{15}OH$	1120,60	157,00
Octanol	$C_8H_{17}OH$	1277,60	157,00
Nonanol	$C_9H_{19}OH$	1434,60	157,00
Decanol	$C_{10}H_{21}OH$	1591,60	157,00

[1] Determinate în stare gazoasă sau recalculate pentru starea gazoasă, la 25°C şi presiunea constantă de 1 at, după F. Rossini, K. S. Pitzer şi colaboratori.

lizează şi o bombă rotativă, în care se introduce un lichid, apă, respectiv o soluţie reducătoare sau oxidantă. Cu ajutorul acestui dispozitiv se obţin călduri de ardere exacte şi în cazul compuşilor cu sulf (care dau prin ardere amestecuri de SO_2 şi SO_3), sau cu iod (care dau $I_2 + HI$) etc. În bomba rotativă, produşii de ardere ai acestor elemente sînt transformaţi în substanţe unitare (H_2SO_4, respectiv HI) ale căror călduri de formare şi dizolvare în apă sînt bine cunoscute. Au fost determinate, în mod deosebit de exact, căldurile de ardere ale hidrocarburilor, datele acestea fiind importante pentru industria petrolului.

În tabela 12 sînt redate căldurile de ardere (notate cu ΔH_c) ale primilor termeni din trei serii omoloage diferite. Din examinarea cifrelor (făcînd abstracţie de primii 2—3 termeni) reiese o regularitate generală: diferenţele dintre căldurile de ardere a doi termeni consecutivi dintr-o serie omoloagă sînt constante, cca. 157 kcal/mol.

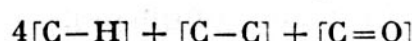
Tabela 13

Constantele legăturilor covalente pentru calculul căldurilor de ardere ale moleculelor neconjugate

Legătura		kcal/mol	Legătura	kcal/mol
C—H		54,0	C—Cl	2,9
C—C		49,3	C—Br	26,9
C=C	în $H_2C{=}CH_2$	121,2	C—I	38,7
	în $RHC{=}CH_2$	119,1	O—H	7,5
	în RHC=CHR	117,7	N—H	30,5
	în $R_2C{=}CHR$	114,0		
	în $R_2C{=}CR_2$	112,0		
C≡C	în HC≡CH	202,6	*Corecţii pentru:*	
	în RC≡CH	197,7		
	în RC≡CR	193,6	Carbon terţiar	—1,7
C—O		10,0	Carbon cuaternar	—4,2
C=O	în $CH_2{=}O$	26,5	Inel de 5 atomi	+6,0
	în $CH_3CH{=}O$	19,8	Inel de 6 atomi	+1,0
	în $R_2C{=}O$	13,5	Alcool secundar	—3,6
C—N		33,0	Alcool terţiar	—8,8
C=N		60,3	Acetal	—3,0
C≡N		97,6	Grupă metoxil	+3,0

Căldura de ardere este deci o proprietate aditivă a substanţelor. În tabela 13 sînt redate o serie de „constante" şi corecţii ale diferitelor tipuri de legături covalente, putînd servi la evaluarea aproximativă a căldurilor de ardere ale compuşilor organici. Aceste mărimi au fost determinate printr-un procedeu de calcul simplu, similar cu cel folosit la calcularea refracţiilor de legătură (p. 118), pornindu-se de la un număr mare de călduri de ardere determinate experimental la molecule neconjugate (F. Klages, 1949).

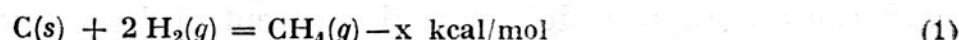
Așa de ex., căldura de ardere a acetaldehidei, CH_3CHO (în stare gazoasă), se află însumînd valorile din tabelă corespunzînd următoarelor legături:



$$4[C-H] + [C-C] + [C=O]$$

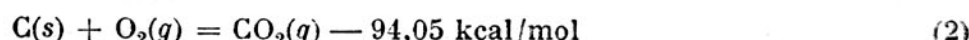
Se obține $\Delta H_c = -285{,}1$ kcal/mol; valoarea determinată experimental este de $-285{,}0$ kcal/mol.

Călduri de formare. Prin *căldura de formare* (sau mai corect *entalpia de formare*) a unui compus se înțelege cantitatea de căldură, în kilocalorii, degajată sau absorbită la formarea unui mol din acest compus, din elemente (în stare standard, v. mai jos). De ex. căldura de formare a metanului este căldura ce se degajă în următoarea reacție:

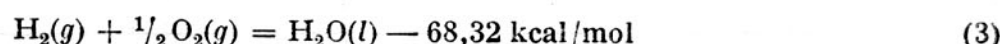


$$C(s) + 2\,H_2(g) = CH_4(g) - x \text{ kcal/mol} \qquad (1)$$

Căldura de reacție, în cazul unei asemenea reacții, nu poate fi determinată direct, dar ea poate fi aflată în mod indirect din căldurile de ardere ale metanului și ale elementelor componente, carbonul și hidrogenul. Căldurile de ardere ale unui atom-gram de carbon și ale unui atom-gram de hidrogen (ambii în stare standard) au valorile ce decurg din următoarele reacții termochimice:

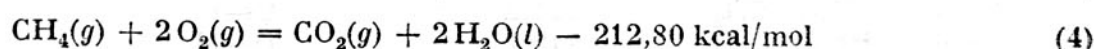


$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) - 94{,}05 \text{ kcal/mol} \qquad (2)$$



$$H_2(g) + {}^1/_2\,O_2(g) = H_2O(l) - 68{,}32 \text{ kcal/mol} \qquad (3)$$

Căldura de ardere a metanului este căldura următoarei reacții:

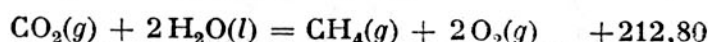


$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) = CO_2(g) + 2\,H_2O(l) - 212{,}80 \text{ kcal/mol} \qquad (4)$$

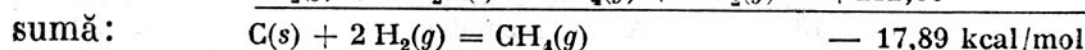
Căldura de formare a metanului se află (conform legii lui Hess) însumînd ecuațiile 2 și 3 cu ecuația 4 inversată, astfel încît să se obțină ecuația 1:

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \qquad -\ 94{,}05$$

$$2\,[H_2(g) + {}^1/_2\,O_2(g) = H_2O(l)] \qquad -136{,}64$$



$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) = CH_4(g) + 2\,O_2(g) \qquad +212{,}80$$



sumă: $$C(s) + 2\,H_2(g) = CH_4(g) \qquad -\ 17{,}89 \text{ kcal/mol}$$

Prin urmare, căldura de formare (din elemente în stare standard) a unei substanțe se află scăzînd căldura ei de ardere din suma căldurilor de ardere ale elementelor componente.

La folosirea ecuațiilor termochimice trebuie să se țină seamă de unele reguli și convenții:

a. Cantitățile de căldură degajate în reacție (pierdute de sistem) se notează cu *minus*; cele absorbite de sistem, în cursul reacției, cu *plus*.

b. Toate măsurătorile de călduri de reacție se raportează la substanțele (inclusiv elementele) în *stare standard*, adică la o anumită temperatură și presiune. Aceasta este necesar fiindcă, variind temperatura, conținutul caloric al substanțelor (entalpia lor) variază în mod diferit de la substanță la substanță, căldurile specifice ale substanțelor fiind diferite. Apoi, prin varierea temperaturii se pot produce schimbări de stare de agregație sau de formă cristalină, care au loc cu absorbție sau degajare de căldură (călduri latente).

Drept stare standard s-a convenit să se aleagă starea în care se află substanțele la temperatura de 25°C = 298°K și presiunea de 1 at. Pentru substanțele solide, starea standard este acea formă cristalină care este stabilă în condițiile standard, de ex., pentru carbon, grafitul.

Căldura de formare determinată în condițiile de mai sus se numește *căldură de formare din elemente în stare standard* și se notează cu ΔH_f sau ΔH°_{298} (indicele ° superscris referindu-se la presiunea standard). Mărimea aceasta are un caracter convențional, deoarece se bazează pe premisa, evident incorectă, că entalpiile elementelor în stare standard sînt egale cu zero. Din cauza alegerii unei asemenea stări standard arbitrare, căldurile de formare ale compușilor organici au uneori valori negative (v. mai sus metanul), alte ori valori pozitive (de ex. +12,49 kcal/mol la etenă și +19,82 kcal/mol la benzen), fără ca aceste deosebiri de semn să aibă o semnificație fizică fundamentală.

Ne putem imagina orice sinteză a unei combinații organice ca un proces decurgînd în două etape: disocierea elementelor în atomi liberi și recombinarea acestora spre a da combinația respectivă. Potrivit acestei concepții, pentru a obține metan, CH_4, pornind de la elementele carbon (grafit) și hidrogen (molecule H_2), ambele în stare standard, ne imaginăm că elementele disociază întîi în atomi liberi C și H (în stare de gaz, de 25° și 1 at) și că acești atomi se combină apoi spre a da molecule CH_4 (în stare standard). Cantitatea de căldură degajată în această ultimă reacție se numește *căldură de formare din atomi liberi*, ΔH_a (K. Fajans, 1920). Această mărime oglindește mult mai bine conținutul caloric (entalpia) moleculelor decît căldura de formare din elemente în stare standard. Căldura de formare din atomi are semn negativ, deoarece atomii liberi se combină întotdeauna cu degajare de energie. Dimpotrivă disocierile elementelor, cum sînt carbonul și hidrogenul, în atomi liberi C și H, sînt reacții endoterme avînd loc cu absorbție considerabilă de căldură. Căldura de formare din elemente în stare standard apare astfel ca o diferență mică între două valori numerice mult mai mari.

Pentru a afla căldura de formare din atomi a unui compus, trebuie deci să cunoaștem căldura sa de formare din elemente în stare standard și căldurile de disociere ale elementelor componente. La elementele gazoase, cu molecule biatomice, cum sînt H_2, O_2, N_2, Cl_2 etc. căldura de formare a unui atom liber este egală cu jumătate din energia de disociere în atomi a moleculei. Aceasta se determină, cu mare exactitate, din spectrele vibratorii ale moleculelor. După cum s-a arătat în alt loc, energia de disociere a moleculei H_2 este de 103,3 kcal/mol (v. p. 96). Oarecare dificultăți, astăzi depășite, a produs determinarea căldurii de formare a atomilor liberi de carbon. Aceasta este egală cu energia necesară pentru a detașa un atom liber de carbon din rețeaua cristalină a grafitului, căci la temperatura ridicată la care are loc vaporizarea grafitului (cca. 2800°) se formează direct carbon gazos monoatomic. Căldurile de formare ale atomilor liberi, din elemente în stare standard, sînt, pentru cîteva elemente uzuale:

C	H	O	N	F	Cl	Br	I
—170	—51,7	—58,6	—112,6	—19	—28,5	—22,7	—17,2 kcal/atom-gram

Potrivit celor de mai sus, căldurile de formare din atomi, ale metanului, etenei şi benzenului, vor fi:

Metan: $\Delta H_a = -17,9 - 170 - (4 \times 51,7) = -394,7$ kcal/mol

Etenă: $\Delta H_a = +12,5 - (2\times170) - (4\times51,7) = -534,3$ kcal/mol

Benzen: $\Delta H_a = +19,8 - (6\times170) - (6\times51,7) = -1310,4$ kcal/mol

Energii de legătură. Căldura de formare din atomi este, în primă aproximaţie, o proprietate aditivă a moleculelor, întocmai ca refracţia moleculară sau susceptibilitatea diamagnetică. În ipoteza că legăturile din aceeaşi moleculă nu se influenţează reciproc, se poate atribui fiecărei legături o anumită *energie de legătură*, E_l, constantă (mai corect ar fi termenul entalpie de legătură), în aşa mod încît suma tuturor energiilor de legătură să fie egală cu căldura de formare din atomi.

Energiile de legătură se determină în mod asemănător cu alte proprietăţi aditive (v. p. 116). Astfel, energia legăturii C—H este 1/4 din căldura de formare a moleculei CH_4. Energia legăturii C—C este egală cu căldura de formare a moleculei C_2H_6, *minus* suma energiilor a 6 legături C—H. Scăzînd căldura de formare a *n*-hexanului (—1783,8 kcal) din aceea a *n*-heptanului (—2063,1 kcal) se obţine căldura de formare a grupei CH_2 (—279,3 kcal). Aceasta este egală cu suma unei legături C—C şi a două legături C—H. Pe de altă parte, un raţionament simplu arată că energia unei legături C—C este aproximativ egală cu jumătate din căldura de vaporizare a carbonului. Într-adevăr, de la fiecare atom de carbon din reţeaua diamantului pornesc patru legături, iar fiecare legătură uneşte doi atomi de carbon; cînd se desprinde un atom de carbon din reţeaua diamantului, se rup deci 4/2 = 2 legături. Energia unei legături C—C, în reţeaua diamantului, este deci —170/2 = —85 kcal, puţin mai mare decît energia legăturii C—C din tabela 14, unde sînt trecute valori medii deduse din căldurile de formare ale unui mare număr de compuşi organici, cu molecule neconjugate.

Tabela 14

Energii de legătură ($-E_l$; valori medii, în kcal/mol)

H—H	103,4	C—C (diamant)	85	C=N	147
F—F	~37	C=C	146,5	C≡N	210
Cl—Cl	57,1	C≡C	200	C—S	57
Br—Br	45,4	C—H	98,5	H—F	~135
I—I	35,6	C—F	116	H—Cl	102,1
O—O (H_2O_2)	34	C—Cl	78	H—Br	86,7
O=O	117,2	C—Br	68	H—I	70,6
N—N (N_2H_4)	37	C—I	51	H—O	110
N=N	100	C—O	85	H—S	81
N≡N	225,2	C=O	177	H—N	93
C—C (comp. org.)	81	C—N	73		

Cifrele din tabelă arată că legătura C—C este mai puternică decît alte legături simple între atomi identici, de ex. decît legăturile O—O (din peroxizi) şi N—N (din hidrazine). Aceasta explică pe de o parte marea stabilitate a compuşilor organici, pe de altă parte marea uşurinţă cu care se rup legăturile O—O, N—N, C—Br etc. în multe reacţii chimice. Se observă apoi că legăturile C=C şi C≡C, deşi sînt mai tari decît legătura C—C, au energii mai mici

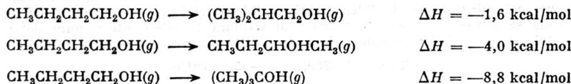
decît dublul sau triplul energiei de legătură a acesteia. Dimpotrivă, legăturile duble şi triple la care participă atomi de azot au energii de legătură mai mari decît dublul sau triplul legăturilor simple respective.

Aditivitatea energiilor de legătură este aproximativă. Chiar la substanţe saturate, cum sînt cei trei pentani izomeri, formulaţi mai jos, se observă diferenţe între căldurile de formare calculate cu ajutorul energiilor de legătură (din tabela 14) şi valorile determinate experimental (se indică şi căldurile de ardere, ΔH_c, pe baza cărora au fost calculate căldurile de formare din atomi, ΔH_a).

	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$	$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$
ΔH_c	—845,3	—843,2	—840,5 kcal/mol
ΔH_a	—1505,3	—1507,4	—1510,1 kcal/mol

După cum se vede, izomerul cu catena cea mai ramificată are căldura de ardere cea mai mică şi căldura de formare cea mai mare. Acest izomer este cel mai sărac în energie, deci cel mai stabil. Căldura de formare calculată din energii de legătură este, pentru pentan, de —1506 kcal/mol.

În mod similar s-a găsit că alcoolii terţiari sînt mai săraci în energie decît cei secundari sau primari, iar cei cu catenă ramificată sînt mai săraci în energie decît cei cu catenă liniară sau mai puţin ramificată. Astfel, din căldurile de ardere se calculează (prin aplicarea legii lui Hess) că următoarele transformări (imaginare) sînt exoterme:



$CH_3CH_2CH_2CH_2OH(g) \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2OH(g) \qquad \Delta H = —1,6$ kcal/mol

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH(g) \longrightarrow CH_3CH_2CHOHCH_3(g) \qquad \Delta H = —4,0$ kcal/mol

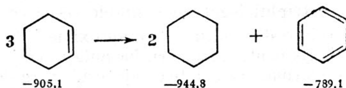
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH(g) \longrightarrow (CH_3)_3COH(g) \qquad \Delta H = —8,8$ kcal/mol

Din aceste exemple rezultă că energiile de legătură nu pot fi utilizate decît în calcule aproximative.

Energii de conjugare. La moleculele conţinînd legături duble conjugate se observă diferenţe mari între căldurile de formare calculate din energii de legătură şi căldurile de formare determinate experimental: întotdeauna ultimele sînt mai mici (mai negative). Cu alte cuvinte, molecula reală este mai săracă în energie decît o moleculă ipotetică, în care electronii ar fi localizaţi în legăturile duble şi simple rigide, reprezentate prin formule de structură obişnuite. Concluzia care se impune este că *molecula este stabilizată prin conjugare.*

S-a definit în alt loc (p. 78) *energia de conjugare* ca diferenţa dintre energia corespunzînd unei structuri limită şi energia reală a moleculei. Astfel energia de conjugare a benzenului poate fi evaluată din reacţia de disproporţionare pe care o suferă ciclohexena în contact cu un catalizator de hidrogenare-dehidrogenare, cum este platina. În aceste condiţii, ciclohexena se

transformă cantitativ în ciclohexan și benzen (J. Böeseken, 1913; N. D. Zelinski, 1924):



Cifrele de sub fiecare formulă reprezintă, în kcal/mol, căldurile de ardere ale substanțelor respective în stare gazoasă. Din următorul calcul simplu:

$$3(-905,1) - 2(-944,8) - (-789,1) = -36,6 \text{ kcal/mol}$$

rezultă că sistemul compus din doi moli de ciclohexan și un mol de benzen este mai sărac în energie, deci mai stabil, decît sistemul compus din trei moli de ciclohexenă.

Energia de conjugare a unei molecule se poate calcula aproximativ și cu ajutorul energiilor de legătură. Astfel, potrivit formulei lui Kekulé, benzenul se compune din următoarele legături:

$$3[C-C] + 3[C=C] + 6[C-H]$$

ale căror energii, conform tabelei 14, însumate, duc la următoarea căldură de formare calculată:

$$3(-81) + 3(-146,5) + 6(-98,5) = -1273,5 \text{ kcal/mol}$$

Căldura de formare a benzenului, determinată experimental, fiind —1310,4 kcal/mol (v. mai sus) rezultă că energia de conjugare este:

$$-1310,4 - (-1273,5) = -36,9 \text{ kcal/mol}$$

O altă metodă pentru determinarea energiei de conjugare folosește direct constantele căldurilor de ardere din tabela 13. (Un calcul aritmetic elementar arată că energiile de formare ale atomilor liberi, din elemente în stare standard, se elimină în calculul energiei de conjugare din energii de legătură, după metoda expusă mai sus.) Calculînd cu datele din tabela 13, căldura de ardere a unei molecule compusă din 3 legături C—C, 3 legături C=C și 6 legături C—H, neconjugate între ele, se obține: $\Delta H_c = -825,0$ kcal/mol. Căldura de ardere a benzenului determinată experimental este de —789,1 kcal/mol, de unde rezultă o energie de conjugare de:

$$-825,0 - (-789,1) = -35,9 \text{ kcal/mol}$$

Pe lîngă aceste două metode empirice pentru determinarea energiei de conjugare (și o a treia bazată pe căldurile de hidrogenare expusă mai departe), amintim că prin calcule mecanic cuantice se poate obține, pe bază pur teoretică, o mărime numită energie de rezonanță, a cărei semnificație fizică corespunde aceleia a energiei de conjugare. Se găsesc în acest fel valori de cca. 35 kcal/mol, pentru energia de conjugare a benzenului.

După o concepție nouă, care merită o deosebită atenție, energiile de legătură utilizate curent (tabela 14) suferă de neajunsul că nu țin seama de starea de hibridizare a atomilor de carbon. Din cauza aceasta energiile de conjugare, evaluate cu ajutorul acestor date, sînt prea mari (M.J.S. Dewar, 1960). Se propun energii de legătură distincte pentru toate tipurile de legături C—C posibile (*sp^3-sp^3*, *sp^3-sp^2*, *sp^3-sp*, *sp^2-sp^2* etc.), la fel și pentru C=C și C≡C. Cu ajutorul acestor date se calculează pentru butadienă o energie de conjugare de cca. 2 kcal/mol, iar pentru benzen și omologii săi 21 kcal/mol.

Călduri de hidrogenare. Metodele empirice, descrise mai sus, suferă de neajunsul (comun și altor variante ale metodei termochimice) că mărimea semnificativă rezultă ca o diferență mică între două valori mari, determinate experimental. Prin acest procedeu erorile experimentale se amplifică mult. Defectul acesta este eliminat, într-o mare măsură, prin determinarea directă a căldurilor de hidrogenare ale compușilor nesaturați și aromatici, în fază

vapori, după G. B. Kistiakovski (1935). Căldura degajată în reacție se măsoară foarte exact, într-un calorimetru special, la 82° și 1 at.

În tabela 15 sînt redate căldurile de hidrogenare ale unor monoalchene. Se observă că omologii etenei, cu grupe alchil legate de atomii de carbon ai dublei legături au călduri de hidrogenare mai mici decît etena nesubstituită. Substituirea cu grupe alchil coboară deci conținutul în energie al dublei legături, stabilizînd molecula. Efectul crește cu numărul grupelor alchil și este explicat prin efectul inductiv, respingător de electroni, $+I$, al grupelor alchil. Acesta mărește densitatea de electroni la dubla legătură, inhibînd prin aceasta adiția de electroni în cursul hidrogenării.

Tabela 15

Călduri de hidrogenare ale unor monoalchene

Substanța:		—kcal/mol	
1. Etenă	$CH_2=CH_2$	32,8	
2. 1-Propenă	$CH_2=CH-CH_3$	30,1	medie 30,2
3. 1-Butenă	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	30,3	
4. 1-Heptenă	$CH_2=CH(CH_2)_4CH_3$	30,1	
5. *terț*-Butiletenă	$CH_2=CH-C(CH_3)_3$	30,3	
6. *cis*-2-Butenă	$CH_3-CH=CH-CH_3$	28,6	medie 28,0
7. *trans*-2-Butenă	—	27,6	
8. Izobutenă	$CH_2=C(CH_3)_2$	28,4	
9. 2-Pentenă	$CH_3-CH=CH-C_2H_5$	28,0	
10. Ciclopentenă	$\overline{CH=CH-(CH_2)_3}$	26,9	
11. Ciclohexenă	$\overline{CH=CH-(CH_2)_4}$	28,6	
12. Trimetiletenă	$(CH_3)_2C=CH-CH_3$	26,9	medie 26,7
13. Tetrametiletenă	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	26,6	

Tabela 16

Călduri de hidrogenare ale unor hidrocarburi cu duble legături conjugate și aromatice

(—kcal/mol)

Substanța:	*Calculat* [1]*:*	*Observat:*	*Energie de conjugare:*
1,4-Pentadienă	60,6 (3)	60,8	—
1,5-Hexadienă	60,6 (3)	60,5	—
1,3-Butadienă	60,6 (3)	57,1	3,5
Ciclopentadienă	53,8 (10)	50,9	2,9
1,3-Ciclohexadienă	57,2 (11)	55,4	1,8
Benzen	85,8 (11)	49,8	36,0
Etilbenzen	84,1 (11, 12)	48,9	35,2
orto-Xilen	82,4 (11, 12)	47,3	35,1

[1] Cifrele în paranteză indică monoalchena de referință din tabela 15.

cis-2-Butena are, după cum se știe (p. 43), un conținut în energie mai mare decît *trans*-2-butena; căldura de hidrogenare este, în consecință, mai mare. Se va observa că *cis*-2-butena are aceeași căldură de hidrogenare ca ciclohexena, ambele molecule avînd configurație *cis*.

În tabela 16 sînt redate căldurile de hidrogenare ale mai multor diene și hidrocarburi aromatice. Primele două diene din tabelă nu conțin duble legături conjugate: căldura lor de hidrogenare este aproape exact egală cu dublul căldurii de hidrogenare a 1-butenei. La ceilalți compuși se observă diferențe. Astfel, în cazul benzenului, dacă electronii π ar fi localizați în duble legături de același tip ca dubla legătură a ciclohexenei (cu care se aseamănă cel mai mult structural), căldura de hidrogenare ar trebui să fie: $3(-28{,}6) = = -85{,}8$ kcal. Căldura de hidrogenare a benzenului este însă numai $-49{,}8$ kcal/mol; diferența de 36,0 kcal/mol reprezintă energia de conjugare a benzenului, adică energia ce se degajă cînd o moleculă care ar avea structură Kekulé ar trece în molecula de benzen, cu duble legături conjugate.

Din examinarea tabelei 16 se poate trage o concluzie importantă: compușii cu conjugare deschisă (v. p. 79), ca butadiena, ciclopentadiena și ciclohexadiena, au energii de conjugare considerabil mai mici decît compușii aromatici, cu conjugare izovalentă. Conjugarea izovalentă și, în special, conjugarea aromatică determină o stabilitate cu totul deosebită a moleculelor.

Metoda căldurilor de hidrogenare a fost aplicată și în cazul altor compuși nesaturați, cum sînt unii eteri și aldehide nesaturate.

Energii de disociere. La definirea noțiunii de energie de legătură (p. 134) se presupune, de ex., că toate legăturile C—H, indiferent de structura moleculelor cărora aparțin, au același conținut în energie. Aplicarea unor metode mai exacte a arătat însă că energia legăturilor variază cu structura moleculelor. Astfel, energia necesară pentru a rupe prima legătură C—H din molecula de metan nu este egală cu o pătrime din energia totală consumată pentru a desface această moleculă în atomii ce o compun și ea este de asemenea diferită de energia legăturilor C—H din etan, benzen și din alți compuși. De aceea este necesar să se facă deosebire între energii de legătură, care sînt niște valori medii aproximative, și *energii de disociere*, *D*, care sînt proprietăți specifice ale legăturilor din molecule. (În cazul moleculelor biatomice, firește, cele două noțiuni se confundă.)

Cunoașterea energiilor de disociere ale legăturilor este de folos pentru lămurirea mecanismelor reacțiilor chimice, de ex. a posibilității apariției de intermediari nestabili: radicali, atomi și ioni.

S-au cercetat mai multe metode pentru măsurarea energiilor de disociere. Una din ele este *metoda echilibrului termic*. Din constanta de echilibru a unei reacții de disociere termică se calculează, prin aplicarea unor ecuații termodinamice cunoscute, energia de disociere. Metoda este utilă mai ales în cazul moleculelor biatomice, cum este molecula I_2.

Metodele cinetice, de aplicație mai largă, pornesc de la premisa că, într-o reacție de disociere de tipul:

$$A—B \rightleftarrows A\cdot + B\cdot$$

energia de activare a recombinării celor doi radicali liberi formați, A· și B·, este zero. În consecință energia de activare a reacției de disociere este egală cu căldura de reacție, ΔH (despre energia de activare, v. p. 167). Ipoteza are justificări experimentale temeinice.

Pentru a determina energia de activare, este necesar să se măsoare viteza reacţiei de disociere a moleculei A—B, sau, ceea ce este acelaşi lucru, viteza de formare a radicalilor A· şi B·, la diferite temperaturi. Pentru asemenea măsurători au fost puse la punct mai multe metode. Una din ele foloseşte spectrometrul de masă, cu ajutorul căruia se pot identifica direct radicalii formaţi, de ex. într-o descompunere termică, şi se pot măsura masele lor.

O altă metodă constă în efectuarea descompunerii termice a substanţei cercetate, într-un curent de vapori de toluen, ale cărui molecule se combină imediat cu radicalii liberi formaţi prin descompunerea termică a unei substanţe. În ce mod se utilizează rezultatele acestor măsurători, pentru a evalua energia de disociere a legăturii rupte, se va arăta în alt loc (p. 177).

Metoda impactului de electroni constă în bombardarea moleculelor cercetate, în formă gazoasă, cu un fascicul de electroni, acceleraţi printr-o diferenţă de potenţial variabilă şi măsurabilă. Se rupe astfel legătura cea mai slabă din moleculă, obţinîndu-se un radical liber şi un ion pozitiv gazos:

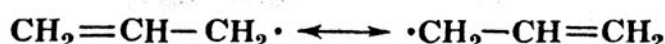
$$R{-}R + e \longrightarrow R\cdot + R^+ + 2e$$

Se notează potenţialul cel mai scăzut la care apar, în curentul de gaz, ioni proveniţi din ruperea moleculelor. Ionii formaţi se identifică cu un spectrometru de masă sau cu un contor înregistrator.

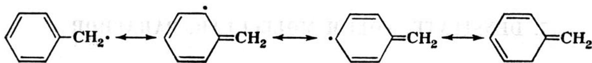
În tabela 17 sînt redate energiile de disociere ale cîtorva legături caracteristice. Cifrele din tabelă reprezintă, în kcal/mol, energiile ce se absorb la ruperea legăturii, conform ecuaţiei următoare (sau ce se degajă la recombinarea radicalilor R· şi X·):

$$R{-}X \longrightarrow R\cdot + X\cdot$$

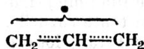
Faptul că energiile de disociere ale radicalilor alil şi benzil sînt mai mici decît ale radicalului metil se datoreşte unei conjugări ce se produce în radicalii de acest tip, dar nu are loc în moleculele iniţiale. Radicalii alil şi benzil suferă, în momentul formării, o redistribuire a electronilor, ce poate fi reprezentată prin structuri limită de forma:

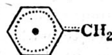


$$CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot \longleftrightarrow \cdot CH_2{-}CH{=}CH_2$$



sau prin formule ce exprimă aspectul general al orbitalului molecular extins, rezultat din contopirea orbitalului p al electronului impar cu electronii π ai dublei legături:





Prin aceste redistribuiri electronice, radicalii se stabilizează. Energia de conjugare contribuie la ruperea legături R—X, a cărei energie de disociere este astfel aparent micşorată, în comparaţie, de ex., cu legătura $CH_3{-}X$.

Reactivitatea mărită a poziţiilor alilice şi benzilice, în numeroşi compuşi, se explică prin valoarea mică a energiei de disociere.

Nu numai radicalii alil şi benzil, ci şi radicalii alifatici, *terţ*-butil, izopropil şi chiar etil, au energii de disociere mai mici decît metilul. Stabilizarea acestor radicali este atribuită unor efecte de hiperconjugare (p. 80).

Tabela 17

Energii de disociere ale legăturilor R—X (în kcal/mol)

R \ X	H	Br	I	OH
CH_3—	102	67	54	86,5
CH_3CH_2—	98	65	52	87
$CH_3CH_2CH_2$—	95		50	86
$(CH_3)_2CH$—	89		47	84,5
$(CH_3)_3C$—	85	61	45	85
$CH_2=CHCH_2$—	77	48	36	
$C_6H_5CH_2$—	77,5	50	39	
$CH_2=CH$—	105		55	
C_6H_5—	104	71	57	

Legături C—C

$H_3C—CH_3$	83,3	$H_2C=CHCH_2—CH_3$	63,5
$C_2H_5—CH_3$	82	$C_6H_5CH_2—CH_3$	63
$C_2H_5—C_2H_5$	82	$C_6H_5CH_2—CH_2C_6H_5$	47
$(CH_3)_2CH—CH_3$	74	$C_6H_5—CH_3$	91
$(CH_3)_3C—C(CH_3)_3$	60	$C_6H_5—C_6H_5$	103

7. DENSITATE. VOLUM MOLECULAR. PARACHOR

1. *Densitatea*, *d*, a unei substanţe se defineşte ca raportul dintre masă şi volum: $d = m/v$. Densitatea este deci masa unităţii de volum sau *masa specifică* a substanţei. Densitatea substanţelor variază cu temperatura şi cu presiunea. Influenţa presiunii asupra volumului substanţelor lichide şi solide este însă mică (coeficientul de compresibilitate fiind mic) şi, de aceea, de obicei se neglijează. Temperatura trebuie indicată în toate cazurile.

Densitatea serveşte pentru caracterizarea substanţelor organice, în special a celor lichide (v. şi p. 5). Densitatea variază cu structura moleculelor; dintre două substanţe izomere sau cu structură asemănătoare, substanţa cu catena ramificată sau ciclică are densitate mai mare decît aceea cu catenă liniară. De asemenea, dubla şi tripla legătură determină o creştere considerabilă a densităţii.

2. Volumul unităţii de masă, *volumul specific*, se defineşte $v = 1/d$, iar volumul unui mol, *volumul molecular*, $V = M/d$, în care M este greutatea moleculară a substanţei. În cazul gazelor ideale, volumul molecular este constant (22,4 litri, la 0° şi 760 mm col. Hg); densitatea gazelor ideale este deci proporţională cu greutatea moleculară. Proprietatea aceasta serveşte, după cum se ştie, pentru determinarea greutăţii moleculare. În cazul lichidelor (şi solidelor) proporţionalitatea aceasta fireşte nu mai există.

Volumul molecular al substanţelor organice *lichide* este, în primă aproximaţie, o proprietate aditivă a atomilor ce compun molecula. Volumul molecular este astfel prima proprietate fizică la care s-a constatat o relaţie cu structura moleculelor şi care a putut fi descompusă într-o componentă aditivă şi o componentă constitutivă (Kopp, 1855). Substanţele izomere au volume moleculare (măsurate în centimetri cubi) aproximativ egale. Volumele moleculare variază între doi termeni consecutivi, ai unei serii omoloage, cu 22,2 cm³, o mărime care reprezintă deci volumul molecular al grupei CH_2. Se pot determina constante atomice şi incremente, printr-un procedeu similar cu cel folosit în cazul refracţiei moleculare (p. 117).

Volumul molecular fireşte nu reprezintă volumul real al moleculelor. Acesta depinde (în afară de temperatură) de forţele de atracţie şi de respingere dintre molecule. O măsură aproximativă a acestor forţe este, după cum se ştie, presiunea interioară a lichidului, definită prin ecuaţia de stare a lui van der Waals. Forţele intermoleculare sînt de natură şi intensitate mult diferite în clase de substanţe diferite. Apoi, ele variază în mod diferit cu temperatura, după cum reiese din faptul că substanţele au coeficienţi de dilataţie termică diferiţi. De aceea, chiar dacă densităţile a două substanţe din clase diferite se determină la aceeaşi temperatură, volumele moleculare calculate din aceste densităţi nu sînt direct comparabile între ele, fiindcă ele nu se referă la temperaturi *corespondente* ale substanţelor respective. Strict corespondente sînt numai temperaturile critice, fiindcă aici presiunea internă a lichidului devine egală cu zero, forţele intermoleculare se anulează. Măsurarea densităţii la temperatura critică este însă legată de greutăţi experimentale. Kopp a măsurat sau a calculat, cu ajutorul coeficienţilor de dilataţie, densităţile substanţelor la punctul de fierbere. Aceasta elimină în parte numita sursă de erori, fiindcă, după o regulă (care însă nu este generală), punctul de fierbere este egal cu 2/3 din temperatura critică (în temperaturi absolute). Totuşi, metoda nu a ajuns să aibă importanţă practică.

Pentru eliminarea erorilor care provin din forţele intermoleculare, s-a introdus noţiunea de „volum molecular la zero absolut", temperatură la care abaterile datorite neuniformităţii coeficienţilor de dilataţie se anulează. La această funcţie moleculară se ajunge prin extrapolarea curbelor de densitate-temperatură, trasate la temperaturi mai ridicate. Din valorile aflate se calculează apoi constante atomice şi incremente, în modul obişnuit.

Cea mai reuşită metodă pentru a elimina cauzele de erori inerente determinării volumului molecular este însă aceea a parachorului.

3. Forţele intermoleculare, care formează principala cauză a impreciziunii legată de determinarea volumului molecular şi care nu se pot evalua direct, sînt proporţionale cu *tensiunea superficială*, uşor de măsurat. *Parachorul* este o funcţie moleculară (p. 80) empirică, derivată din volumul molecular prin introducerea tensiunii superficiale, γ (măsurată în dyn/cm):

$$P = \frac{\gamma^{1/4} M}{d}$$

Cum $\gamma^{1/4}$ variază cu temperatura cam în acelaşi mod cu d, parachorul este aproximativ independent de temperatură.

Parachorul este o proprietate aditivă a substanțelor, arătînd și influențe constitutive. S-au determinat constante atomice și incremente, respectiv constante de legătură, întocmai ca în cazul refracției moleculare (p. 117); cu ajutorul acestora se pot obține valori calculate aditiv ale parachorului unei substanțe. Acestea se pot compara cu valorile experimentale la fel ca în cazul refracției moleculare.

S-a crezut, în trecut, că parachorul constituie o metodă deosebit de sensibilă pentru identificarea anumitor tipuri de legături, de ex. a legăturii semiionice. Măsurători exacte, făcute ulterior, au arătat însă că parachorul nu prezintă avantaje apreciabile față de alte funcții moleculare aditive, în special față de refracția moleculară.

8. PUNCT DE FIERBERE. PUNCT DE TOPIRE. SOLUBILITATE

Temperaturile de fierbere, temperaturile de topire și solubilitățile substanțelor sînt determinate în prima instanță de structura moleculelor, dar aceste proprietăți sînt influențate, într-o măsură mult mai mare decît proprietățile descrise pînă acum, de forțele intermoleculare (forțe van der Waals, forțe dipol) și de alte acțiuni ce se stabilesc între molecule, la distanțele mici la care acestea se află în starea lichidă și solidă. Cum aceste influențe reciproce nu sînt decît imperfect cunoscute, nu se pot formula relații generale între structura unei substanțe și temperaturile ei de topire sau de fierbere. Față de marea importanță practică a acestor proprietăți fizice ale substanțelor (v. și p. 5), sînt însă interesante chiar și numai unele generalizări empirice.

1. **Punctul de fierbere** al unui lichid este acea temperatură la care presiunea sa de vapori este egală cu presiunea ambiantă. O cunoaștere completă a fenomenului implică deci cunoașterea curbei presiunilor de vapori ale substanței pe intervalul de temperatură considerat. Pentru multe substanțe organice pure presiunile de vapori au fost determinate exact; pentru un număr mult mai mare nu se cunosc însă decît punctele de fierbere la una sau două presiuni.

După cum se știe, la fierberea unei substanțe sub presiune constantă, se absoarbe căldură fără ca temperatura să varieze. Această *căldură latentă de vaporizare*, l (măsurată în calorii/gram de substanță vaporizată), reprezintă diferența dintre energia cinetică a moleculelor în stare lichidă și în stare gazoasă; ea reprezintă energia ce se consumă pentru învingerea forțelor de atracție intermoleculare ale lichidului, la trecerea dintr-o fază în alta. Apa are, dintre toate substanțele cunoscute, cea mai mare căldură de vaporizare, 539 cal/g. Substanțele organice au călduri de vaporizare mai mici, de ex: etanolul 202; eterul etilic 90; benzenul 94,5; cloroformul 80 cal/g.

Se numește *căldură molară de vaporizare*, L, produsul dintre căldura latentă de vaporizare și greutatea moleculară, $L = lM$. Pentru multe substanțe,

raportul dintre căldura molară de vaporizare şi temperatura de fierbere, în grade absolute (entropia de vaporizare) este constant (regula lui Trouton):

$$\frac{L}{T_f} = \frac{lM}{T_f} \cong 21{,}5$$

Regula aceasta se aplică substanţelor care fierb la temperatură mai înaltă decît 100°K şi serveşte atît pentru calculul aproximativ al căldurii de vaporizare din temperatura de fierbere cît şi pentru aflarea greutăţii moleculare. Regula nu se aplică la apă, la alcooli (unde $L/T_f = 26—28$) şi în general la toate substanţele ale căror molecule sînt asociate prin legături de hidrogen. Abaterea de la această regulă este deci un mijloc pentru a recunoaşte asociaţia moleculară într-un lichid.

În cele ce urmează se redau, sub formă de reguli, unele generalizări stabilind relaţii între punctele de fierbere şi structura moleculelor.

a. În aceeaşi serie omoloagă, punctul de fierbere creşte progresiv de la un termen la termenul superior următor. Cu alte cuvinte, punctul de fierbere creşte progresiv cu greutatea moleculară. Termenul „serie omoloagă" trebuie înţeles în sensul cel mai restrîns, de ex. seria alcanilor normali, a alcoolilor primari normali etc. şi nu include izomerii de catenă sau de poziţie (v. regula *b*) (exemple: v. la alcani, alchene, alcooli, acizi etc).

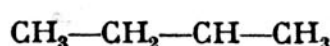
Regula se aplică şi în cazul substanţelor care nu aparţin aceleiaşi serii omoloage, dar conţin elemente din aceeaşi grupă a sistemului periodic; de exemplu în seria unor compuşi halogenaţi cu radical identic, R, punctele de fierbere cresc în ordinea RF < RCl < RBr < RI.

b. Printre izomerii de catenă (p. 13), *are punctul de fierbere cel mai înalt izomerul cu catena normală şi punctul de fierbere cel mai scăzut, izomerul cu catena cea mai ramificată* (v. exemple la „Alcani").

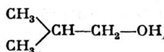
Ciclizarea produce însă, de multe ori, o urcare considerabilă a punctului de fierbere. Cicloalcanii fierb la temperatură mai înaltă nu numai decît alchenele izomere cu ei, dar şi decît alcanii normali cu acelaşi număr de atomi de carbon (compară tabelele proprietăţilor fizice de la cap. „Alcani", „Cicloalcani", „Alchene").

c. La izomerii de poziţie (p. 14), din clasa compuşilor halogenaţi, a alcoolilor, a nitro-derivaţilor, a acizilor etc., *punctul de fierbere scade în ordinea: izomerul primar > izomerul secundar > izomerul terţiar:*

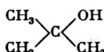
p. f. 117,7°



p. f. 99,5°



p. f. 107,9°

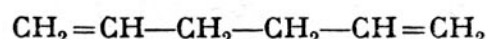


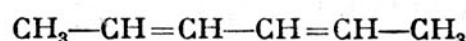
p. f. 82,8°

d. Izomerii cis au de multe ori puncte de fierbere mai înalte decît izomerii trans. Se recunoaşte o corelaţie între momentul electric al moleculei şi punctul

de fierbere, ştiut fiind că izomerii *cis* au, în general, momente electrice mai mari decît izomerii *trans*. Din acelaşi motiv compuşii *orto*-disubstituiţi ai benzenului au puncte de fierbere mai înalte decît izomerii lor *meta*- şi *para*-disubstituiţi (v. p. 343). Regula se aplică numai în măsura în care moleculele substanţei sînt neasociate.

e. Dintre izomerii cu mai multe duble legături în moleculă, acela cu duble legături conjugate are punctul de fierbere mai înalt:





f. Compuşii cu molecule asociate au puncte de fierbere anormal de înalte. Printre compuşii din această categorie fac parte: alcoolii, fenolii, acizii, amidele şi oximele. Asociaţia moleculară, în toate aceste clase, se datoreşte legăturilor de hidrogen (v. „Alcooli".) Astfel metanolul, CH_3OH, fierbe la 65°, iar acidul formic, HCOOH, la 100°, deşi ambele aceste substanţe au greutăţi moleculare mai mici decît de ex. clormetanul, CH_3Cl (p.f. —24°). În cazul lichidelor asociate se consumă o energie considerabilă pentru învingerea forţelor de atracţie intermoleculare, la trecerea moleculelor din faza lichidă în faza gazoasă.

g. Compuşii cu molecule puternic polare au de asemenea puncte de fierbere anormal de înalte, deşi în cazul acesta nu sînt semne de asociaţie moleculară. Ca exemple, fie menţionaţi nitro-derivaţii (CH_3NO_2, p.f. 101°), cetonele (CH_3COCH_3, p.f. 56° contrastînd cu $CH_3CHClCH_3$, p.f. 36,5°) şi nitrilii (CH_3CN, p.f. 82° faţă de $CH_3CH_2NH_2$, p.f. 19°).

2. **Punctul de topire** al unui cristal este acea temperatură la care energia cinetică a moleculelor (sau ionilor) ce îl compun egalează energia potenţială a reţelei, care tinde să menţină moleculele (sau ionii) în poziţiile fixe din reţea. *Căldura latentă de topire* este deci egală cu travaliul absorbit pentru distrugerea reţelei cristaline.

Reţeaua cristalină îşi datoreşte stabilitatea aceloraşi forţe de atracţie intermoleculare care se manifestă şi în lichide (forţe van der Waals, atracţii între dipoli, legături de hidrogen, eventual atracţii electrostatice între ionii de semn contrar). Stabilitatea reţelei este însă mult influenţată şi de geometria moleculelor, fiindcă moleculele adoptă în reţea poziţiile de echilibru care corespund unei energii minime. Adesea, aceeaşi substanţă poate cristaliza în două sau mai multe *forme polimorfe*, fiecare dintre ele corespunzînd unei alte aranjări a moleculelor în reţea. Pe un anumit interval de temperatură este stabilă o aranjare moleculară corespunzînd unui anumit conţinut în energie cinetică, iar pe un alt interval, la temperatură mai înaltă, este mai stabilă o aranjare diferită, corespunzînd unei energii mai mari. Trecerea de la o formă cristalină polimorfă la alta are loc de obicei la o temperatură fixă, *punctul de transformare polimorfă*, care este o constantă caracteristică a substanţei, întocmai ca şi punctul de topire. Transformarea de la forma stabilă la temperatură joasă, la forma stabilă la temperatură înaltă, se face cu ab-

sorbţia unei cantităţi constante de energie, *căldura latentă de transformare polimorfă*.

Un anumit tip de transformare polimorfă merită o menţiune specială. În multe cristale, moleculele nu efectuează numai mişcări vibratorii, ci şi mişcări rotatorii, în limitele disponibile în cadrul reţelei cristaline. Unele exemple de cristale conţinînd molecule sau ioni cu mişcări rotatorii sînt cristalele de H_2, CH_4, H_2S, HCl, apoi sărurile conţinînd ionii NH_4^+, ClO_4^-, BF_4^-, NO_3^-, CO_3^{2-} şi cristalele multor hidrocarburi. Moleculele de hidrogen se rotesc probabil chiar la zero absolut; moleculele altor substanţe încep să se rotească la o anumită temperatură fixă, care corespunde cu temperatura unei transformări polimorfe. Trecerea de la o formă cristalină cu molecule staţionare, la o formă cu molecule ce se rotesc, se manifestă printr-o discontinuitate marcată în curba căldurii specifice (de ex. la CH_4). În cazul acesta, căldura latentă de transformare polimorfă este, într-o mare măsură, consumată în producerea rotaţiei moleculelor. Rotaţia poate fi liberă, în jurul centrului moleculei (de ex. în CH_4) sau numai în jurul unei axe privilegiate a moleculei, cum arată cercetările cu raze X la alcanii normali. Formele polimorfe cu rotaţie totală sau parţială a moleculelor formează cristale cu simetrie mai înaltă decît formele cu aşezare compactă a moleculelor în reţea.

În ceea ce priveşte relaţiile dintre punctul de topire şi structura substanţelor, formularea unor reguli cu caracter general este şi mai grea decît în cazul punctului de fierbere.

Într-o serie omoloagă, punctele de topire cresc de obicei cu creşterea greutăţii moleculare, fireşte din cauză că forţele de atracţie sînt mai puternice între molecule mai mari. Regula aceasta are însă numeroase excepţii.

În multe serii omoloage, o asemenea creştere a punctelor de topire se observă numai la termenii superiori, de la aproximativ C_3 sau C_5 în sus; la primii trei pînă la cinci termeni ai seriei se observă o scădere a punctului de topire. Fenomenul acesta se observă mai ales în serii omoloage conţinînd grupe polare OH sau COOH, care se atrag puternic; introducerea unei grupe CH_2, în acest caz, slăbeşte prin diluare efectul grupelor polare. La termenii mai înalţi ai seriei, atracţiile se fac mai ales prin grupele CH_2, mai numeroase, aşa că punctele de topire cresc din nou (v. „Acizi monocarboxilici"). În unele serii cu grupe polare puternice, cum este seria acizilor dicarboxilici, descreşterea punctelor de topire cu creşterea greutăţii moleculare se menţine însă în toată seria.

În unele serii omoloage, creşterea punctului de topire ce însoţeşte introducerea unei grupe CH_2 în moleculă este *continuă*, de ex., în seria alcoolilor alifatici normali (de la C_3 în sus), în seria cetonelor şi a amidelor acizilor monocarboxilici; în alte serii omoloage, creşterea punctului de topire este *alternantă*; termenii cu număr par de atomi de carbon se topesc mai sus decît termenii imediat următori, cu număr impar. O asemenea alternanţă a punctelor de topire se observă în seria acizilor monocarboxilici (v. diagrama, p. 742), a acizilor dicarboxilici (v. p. 756), a amidelor acestor acizi etc.[1]. Cercetări recente cu raze X au arătat că termenii pari, în seria acizilor dicarboxilici, diferă cristalografic mult de termenii impari.

Simetria structurii moleculei determină în mod hotărîtor punctul de topire. Astfel, alcanii normali se topesc mai sus decît cei cu catene ramificate, afară de cazul cînd ramificarea duce la o moleculă deosebit de simetrică (v. în tabela 18: *n*-octanul şi hexametiletanul). Benzenul, simetric, se topeşte mai sus decît toluenul şi alţi derivaţi ai săi monosubstituiţi. De asemenea, derivaţii *para*-disubstituiţi ai benzenului au puncte de topire mai înalte decît izomerii lor *orto*- şi *meta*-disubstituiţi. Cîteva exemple se pot vedea în tabela 18, p. 146.

---

[1] O alternanţă similară se observă şi la alte proprietăţi fizice ale acestor serii, de ex. solubilitatea şi viscozitatea.

Moleculele simetrice pot forma, pe de o parte, rețele cristaline mai compacte, deci mai stabile, decît moleculele izomere nesimetrice; pe de altă parte, ele pot efectua la o temperatură dată mişcări de vibrație şi rotație mai ample decît moleculele nesimetrice, fără a ieşi din sfera de atracție a moleculelor vecine, deci fără să se distrugă rețeaua.

Tabela 18

Molecule simetrice	p. t.	Molecule nesimetrice	p. t.
$CH_3(CH_2)_6CH_3$ (*n*-Octan)	—56,8°	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ (2-Metilheptan)	—111,3°
$(CH_3)_3C—C(CH_3)_3$ (Hexametiletan)	+104°		
C_6H_6	+5,5°	$C_6H_5CH_3$	—95,2°
		C_6H_5Br	—30,6°
p-$CH_3C_6H_4CH_3$	+13°	*o*-$CH_3C_6H_4CH_3$	—25°
		m-$CH_3C_6H_4CH_3$	—48°
p-BrC_6H_4Br	+88°	*o*-BrC_6H_4Br	+1,8°
		m-BrC_6H_4Br	—6,9°

3. **Solubilitatea** este o proprietate a substanțelor, de o importanță practică imensă. Solubilitatea depinde atît de forțele de atracție dintre moleculele dizolvantului între ele cît şi de forțele ce se stabilesc în soluție între moleculele dizolvatului şi ale dizolvantului (forțele de solvatare). Cu cît primele sînt mai slabe şi cele din urmă mai puternice, solubilitatea este mai mare. Tăria şi natura forțelor de solvatare depind atît de natura (adică de structura) moleculelor dizolvatului, cît şi de a moleculelor dizolvantului. Complexitatea fenomenului nu permite stabilirea de relații cantitative simple.

Substanțele cu molecule polare (şi mai mult încă cele ionizate) sînt solubile în *dizolvanți polari* (apă, alcooli, acetonă, acid formic, acid acetic etc.). Substanțele nepolare, cum sînt hidrocarburile, se dizolvă în *dizolvanți nepolari* sau slab polari (hidrocarburi, compuşi halogenați etc.). Este evident că în aceste două tipuri de soluții extreme (şi nu prea exact definite), natura şi tăria forțelor de solvatare sînt diferite.

Se ştie că la dizolvarea substanțelor polare, în special a sărurilor, se degajă sau se absoarbe energie (de obicei în cantități mici), aşa-numita *căldură de dizolvare.* Această energie (măsurabilă sub formă de căldură sensibilă) este *diferența* între două efecte energetice opuse şi mari. Pe de o parte se consumă energie pentru a detaşa ionii din rețeaua cristalină a sării şi pentru a le transmite energie

cinetică de translaţie în soluţie; pe de altă parte se degajă energie prin solvatarea ionilor, adică prin atragerea în jurul fiecărui ion a unui strat de molecule de dizolvant. Aceste molecule sînt legate de ioni prin forţe ioni-dipoli (p. 114). După cum predomină unul sau celălalt dintre aceste efecte, dizolvarea se manifestă ca un proces (de obicei slab) exoterm sau endoterm. (În multe cazuri, sărurile anhidre se dizolvă cu degajare, iar hidraţii lor cu absorbţie de căldură.) Energiile de reţea şi energiile de solvatare au, în cazul compuşilor ionici, de obicei valori foarte mari. Astfel, dizolvarea clorurii de sodiu este un proces aproape termoneutru (+1,2 kcal/mol). Energia de reţea a clorurii de sodiu este însă 183 kcal/mol; energia de solvatare a ionilor Na^+Cl^-, care compensează aproape toată această energie, este deci de ordinul 180 kcal/mol. Energia aceasta de solvatare joacă un rol foarte important în reacţiile în care apar intermediari ionici.

La fel, în principiu, se prezintă fenomenul dizolvării în cazul substanţelor organice nepolare formînd reţele de molecule, dar forţele în joc sînt mai mici. De multe ori, substanţele de acest tip dau naştere unor soluţii ideale, adică unor soluţii ale căror proprietăţi sînt suma exactă a proprietăţilor componentelor. În cazul acesta, căldura de solvatare este zero. Astfel, la dizolvarea unui alcan solid în heptan căldura de dizolvare este egală cu căldura de topire a alcanului; dacă alcanul este topit în prealabil, căldura de amestec este zero. Aceasta nu înseamnă că dizolvarea se face fără solvatare, ci numai că forţele care unesc moleculele alcanului superior între ele sînt de aceeaşi mărime cu forţele care se stabilesc în soluţie, între moleculele alcanului şi moleculele heptanului.

Dealtfel, de multe ori, substanţele nepolare formează chiar cu dizolvanţii nepolari soluţii neideale. Aceasta se constată din mici variaţii de volum la dizolvare şi din existenţa unui număr atît de mare de amestecuri azeotropice (de ex. benzenul cu hexanul, cu ciclohexanul şi cu alte hidrocarburi saturate din benzine).

Căldura de dizolvare nu este deci un criteriu imediat pentru aprecierea solvatării moleculelor în soluţie.

O veche regulă empirică, adesea verificată, statuează că *substanţele sînt solubile în dizolvanţi asemănători lor*. Dacă se admite, potrivit celor sugerate mai sus, că solubilitatea este determinată (în primă instanţă) de existenţa unor forţe de solvatare între anumite grupe ale moleculelor dizolvatului şi ale dizolvantului, atunci regula aceasta se poate traduce: forţele de solvatare, determinante pentru solubilitate, se stabilesc preferenţial între grupe de atomi *cu structură asemănătoare*, din moleculele dizolvatului şi ale dizolvantului. Vom examina cîteva cazuri.

Alcanii lichizi, cum sînt pentanul, hexanul şi heptanul, sînt foarte solubili (miscibili) unii în alţii; la fel şi alcoolii inferiori. Hexanul nu se amestecă însă (decît parţial) cu metanolul, cele două lichide formînd straturi separate printr-o suprafaţă. Între moleculele hexanului există numai forţe van der Waals slabe (p.f. scăzut faţă de mărimea moleculei). Între moleculele CH_3OH există două feluri de forţe de atracţie: forţe van der Waals, între grupele CH_3, şi legături de hidrogen, mult mai puternice, între grupele OH. La dizolvarea metanolului în hexan nu pot intra în joc decît forţe van der Waals. Acestea sînt prea slabe pentru a separa moleculele CH_3OH, asociate prin grupele OH; hexanul nu se amestecă cu metanolul. Hexanul se amestecă însă în orice proporţie cu etanolul şi cu alcoolii superiori. În cazul acesta radicalii hidrocarbonaţi, mai mari, ai alcoolilor dezvoltă forţe van der Waals destul de puternice pentru a solvata hidrocarbura.

Alcoolii inferiori, CH_3OH, C_2H_5OH, sînt miscibili cu apa în orice proporţie. Solubilitatea se datoreşte, în acest caz, formării de legături de hidrogen între grupele OH ale alcoolilor şi molecula H_2O. Din aceeaşi cauză sînt solubile în apă aminele, acizii carboxilici şi acizii sulfonici, iar alcoolii polihidroxilici (diolii, poliolii) sînt extrem de solubili şi unii chiar miscibili cu

apa (în timp ce diolii și poliolii sînt insolubili în hidrocarburi sau în eter, care nu reușesc să dezasocieze moleculele lor unite prin legături de hidrogen).

Eterul etilic se dizolvă în apă cam tot atît de mult (7,5% la 20°) ca un alcool cu același număr de atomi în moleculă; oxigenul său funcționează ca acceptor de hidrogen. Un alt eter, dioxanul, se amestecă însă în orice proporție cu apa, fiindcă are doi atomi de oxigen într-o moleculă aproximativ egală cu a eterului etilic. Mercaptanii și tioeterii sînt greu solubili, respectiv insolubili în apă, fiindcă nu formează legături de hidrogen. Solubilitatea mare, în apă, a aldehidelor, cetonelor, nitro-derivaților și nitrililor inferiori se datorește, fără îndoială, formării de legături de hidrogen între moleculele apei și grupele funcționale caracteristice ale acestor compuși, funcționînd ca acceptoare de hidrogen. Cum aceste substanțe sînt lichide „normale", neasociate, dizolvarea lor nu necesită dezasociere (ca la alcooli) și, de aceea, ele se dizolvă ușor și în dizolvanții nepolari, de ex. în hidrocarburi.

În toate aceste clase de substanțe, solubilitatea în apă scade, pe măsură ce radicalul hidrocarbonat crește. Astfel, un alcool superior, hexadecanolul (alcoolul cetilic, $C_{16}H_{33}OH$) este practic insolubil în apă. Aici nu este vorba de un simplu efect al descreșterii solubilității cu creșterea greutății moleculare (efect care se observă în toate seriile omoloage, față de un dizolvant dat), căci hexadecanolul se dizolvă ușor în hidrocarburi. În hidrocarburi, solubilitatea hexadecanolului este determinată aproape exclusiv de radicalul hidrocarbonat. Solvatarea grupei OH din hexadecanol, prin moleculele de apă, este prea slabă pentru a aduce în soluție molecula mare a acestui alcool.

Substanțele care conțin grupe cu sarcini electrice ($RCOO^-$, RSO_3^-, RNH_3^+) se dizolvă ușor în apă, datorită solvatării acestor grupe prin forțe ioni-dipoli (p. 114). Efectul acesta este mult mai puternic decît cel produs de legătura de hidrogen (de ex. palmitatul de sodiu, $C_{15}H_{31}COONa$, este solubil în apă; acidul palmitic, întocmai ca și hexadecanolul, este insolubil). Solubilitatea în apă a proteinelor, cu toată greutatea lor moleculară enormă, se datorește prezenței unui număr mare de asemenea grupe ionizate în moleculă.

III. REACȚIILE COMPUȘILOR ORGANICI

Cercetarea chimică propriu-zisă, folosind metode preparative și analitice, se limitează la cunoașterea stoechiometriei reacției, adică la stabilirea naturii și proporției substanțelor inițiale și finale ce iau parte la o reacție chimică. Mersul reacțiilor nu poate fi cercetat însă decît prin metode fizice și chimice combinate. Problema are două aspecte unul *termodinamic*, altul *cinetic*.

Termodinamica chimică se ocupă cu variația energiei sistemului chimic, în transformarea sa din starea inițială în cea finală. Ea prevede sensul în care decurge reacția și punctul la care este atins *echilibrul chimic*. Dacă o

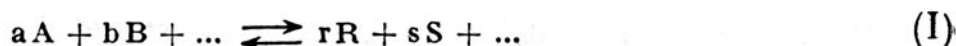
reacţie stoechiometric posibilă nu are loc în realitate, aceasta se poate datora fie faptului că echilibrul este mult deplasat în favoarea reacţanţilor iniţiali, fie faptului că viteza de reacţie este prea mică spre a fi măsurată. Termodinamica ne lămureşte numai în ceea ce priveşte primul punct. Ea ne arată numai dacă o reacţie este posibilă, nu şi dacă ea va avea loc în realitate. Producerea efectivă a unei reacţii depinde de *viteza de reacţie.* Aceasta este determinată de modul cum se desfac legăturile în moleculele iniţiale şi cum se formează noile legături în moleculele produsului de reacţie, de energia minimă necesară pentru a aduce moleculele în starea de a suferi asemenea transformări, de stadiile intermediare prin care trece sistemul chimic în transformarea sa şi de influenţa mediului de reacţie (dizolvant, catalizatori), adică de ceea ce se numeşte *mecanismul de reacţie.* Aceste probleme formează obiectul cineticii chimice (în sensul larg al acestui cuvînt).

Unul din ţelurile cercetării mecanismelor de reacţie este stabilirea de relaţii între structura şi reactivitatea moleculelor. Metodele de cercetare, în acest domeniu, sînt diferite de cele folosite la determinarea structurii moleculelor. Ele au condus la o teorie calitativă unitară a mecanismelor de reacţie, bazată pe teoria electronică.

1. TERMODINAMICA REACŢIILOR ORGANICE

În cele ce urmează se amintesc cîteva ecuaţii termodinamice, cu aplicaţii la reacţiile organice.

Izoterma de reacţie. Legea maselor. Pentru o reacţie chimică:



$$aA + bB + ... \rightleftarrows rR + sS + ... \quad \text{(I)}$$

decurgînd izoterm (adică astfel încît substanţele iniţiale şi finale sînt la aceeaşi temperatură, indiferent de temperatura atinsă în cursul reacţiei) este valabilă următoarea expresie:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_R^r a_S^s ...}{a_A^a a_B^b ...} \quad (1)$$

în care a_A, a_B... sînt activităţile substanţelor A, B,... (exponenţii fiind egali cu numărul de moli din fiecare substanţă), R este constanta gazelor, T este temperatura absolută, iar ΔG este *variaţia entalpiei libere în reacţie*, la presiune constantă.

Sistemul este în echilibru cînd $\Delta G = 0$. Deci, la echilibru:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_R^r a_S^s ...}{a_A^a a_B^b ...} \quad (2)$$

În această ecuaţie, mărimile a_R, a_S, ... sînt activităţile substanţelor *la echilibru*, în timp ce simbolurile similare din ecuaţia 1 reprezintă activităţile într-un moment oarecare în timpul desfăşurării reacţiei, de ex. în starea iniţială. $\Delta G°$ reprezintă variaţia entalpiei libere *standard* a reacţiei.

Mărimea $\Delta G°$ fiind o constantă (iar R şi T fiind de asemenea constante) urmează că raportul dintre produsul activităţilor substanţelor finale şi al activităţilor substanţelor iniţiale este constant:

$$K_a = \frac{a_R^r a_S^s \ldots}{a_A^a a_B^b \ldots} \tag{3}$$

Mărimea K_a este *constanta de echilibru termodinamică* a reacţiei I. Valoarea ei numerică depinde fireşte de starea standard aleasă şi de temperatură. Ecuaţia 3 este expresia exactă a legii maselor, dedusă termodinamic (despre deducerea cinetică a acestei legi, v. p. 163).

În practică se recurge adesea la unele simplificări fundate mai puţin riguros şi deci ducînd la expresii mai puţin exacte. Astfel, este mult utilizată o *constantă de echilibru în funcţie de presiuni parţiale*, *p*, ale reactanţilor:

$$\frac{p_R^r p_S^s \ldots}{p_A^a p_B^b \ldots} = K_p \tag{4}$$

Pentru o *soluţie ideală* (adică o soluţie pentru care orice proprietate extensivă[1] este egală cu suma proprietăţilor parţiale ale componentelor), activitatea, a_i, a unei componente este proporţională cu fracţia ei molară, x_i. Pentru un echilibru în soluţie lichidă ideală este deci valabilă expresia:

$$\frac{x_R^r x_S^s \ldots}{x_A^a x_B^b \ldots} = K_x \tag{5}$$

În reacţiile din soluţii se utilizează o *constantă de echilibru în funcţie de concentraţii*:

$$\frac{C_R^r C_S^s \ldots}{C_A^a C_B^b \ldots} = K_c \tag{6}$$

Definiţia concentraţiei unei componente i a soluţiei fiind $C_i = n_i/v$, în care n_i este numărul de moli ai componentei considerate, iar v volumul total al soluţiei, „constanta" de echilibru, K_c, va fi şi funcţie de volum (şi nu numai de temperatură). Relaţia între constantele de echilibru K_c şi K_x este:

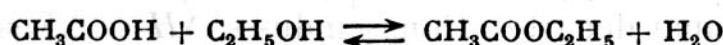
$$\frac{C_R^r C_S^s \ldots}{C_A^a C_B^b \ldots}\left(\frac{v}{n}\right)^{\Delta n} = K_x; \quad K_c\left(\frac{v}{n}\right)^{\Delta n} = K_x \tag{7}$$

în care n este numărul total de moli, adică suma numerelor de moli, n_i, ale tuturor componentelor, iar Δn este variaţia numărului de moli, adică suma numărului de moli de substanţe finale minus suma numărului de moli de

[1] Proprietăţile extensive sînt proporţionale cu cantitatea de substanţă; cele intensive independente de cantitate.

substanţe iniţiale. În cazul unei soluţii (ideale) diluate, între substanţe neionizate, cum sînt cele mai multe substanţe organice, activitatea, a, a fiecărei componente poate fi considerată proporţională cu fracţia ei molară, x; aşadar, în aceste condiţii, $K_a = K_x$. Pe de altă parte, dacă reacţia are loc fără variaţie de număr de moli ($\Delta n = 0$), valorile numerice ale constantei legii maselor în diversele ei forme devin egale: $K_p = K_c = K_x$. Aşa se explică faptul că legea maselor se aplică neaşteptat de exact, în cazul multor sisteme lichide, în care devierile de la starea ideală sînt fără îndoială mari.

Exemplu numeric. În reacţia dintre acidul acetic şi etanol, în care se formează un ester, acetatul de etil, şi apă:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

se folosesc a moli de acid, b moli de alcool şi r moli de apă, volumul soluţiei fiind v; la echilibru se formează x moli de ester. Concentraţiile molare la echilibru vor fi:

$$C_{ac} = \frac{a-x}{v}; \quad C_{alc} = \frac{b-x}{v}; \quad C_{est} = \frac{x}{v}; \quad C_{H_2O} = \frac{r+x}{v}$$

Cum $\Delta n = 0$, ecuaţia 7 devine:

$$\frac{x(r+x)}{(a-x)(b-x)} = K \qquad (8)$$

Dacă se porneşte cu 1 mol acid şi 1 mol alcool puri (adică: $a = 1$, $b = 1$, $r = 0$) se găseşte experimental că $x = 0{,}667$. Prin urmare:

$$K = \frac{0{,}667^2}{0{,}333^2} = 4{,}0$$

Odată cunoscut K, se poate calcula randamentul în ester, x. Astfel, dacă se porneşte de la 1 mol de acid şi b moli de alcool ($r = 0$), ecuaţia 8 devine:

$$\frac{x^2}{(1-x)(b-x)} = 4{,}0 \qquad (9)$$

de unde:

$$x = {}^2/_3(b + 1 \pm \sqrt{b^2 - b + 1}) \qquad (10)$$

În următoarea tabelă se arată perfecta concordanţă dintre valorile calculate după această ecuaţie şi cele găsite experimental:

Moli de alcool utilizaţi (b):	Moli de ester calculaţi (x):	Moli de ester găsiţi experimental:
0,05	0,049	0,05
0,18	0,171	0,171
0,33	0,311	0,293
0,50	0,423	0,414
1,00	0,667	0,667
2,00	0,845	0,858
8,00	0,945	0,966

Din ecuaţiile 2 şi 3 rezultă:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad (11)$$

Pe de altă parte, după cum se ştie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{12}$$

în care ΔH este căldura de reacţie (variaţia entalpiei de reacţie la presiune constantă), iar ΔS este variaţia entropiei în reacţia considerată. ΔH, pentru condiţiile standard (ΔH°_{298}), se determină de obicei pe cale termochimică (p. 131). ΔS (şi anume ΔS°_{298}) se poate determina foarte exact din date spectroscopice, prin aplicarea metodelor mecanicii statistice. Metoda curentă pentru determinarea entropiei se bazează însă pe determinări de capacităţi calorice ale reactanţilor (v. mai departe). Cunoscîndu-se ΔH şi ΔS se poate deci afla constanta de echilibru K.

Aici vor fi amintite cîteva consecinţe importante. Conform principiului II al termodinamicii, în procesele avînd loc spontan (adică fără aport de lucru exterior în sistem) entalpia liberă a sistemului descreşte, $\Delta G < 0$. Prin urmare, o reacţie nu are loc spontan, decît atunci cînd suma entalpiilor libere de formare ale substanţelor finale este mai mică decît suma entalpiilor libere ale substanţelor iniţiale şi deci cînd ΔG este negativ. (Condiţia aceasta este valabilă numai pentru entalpia liberă de reacţie, nu şi pentru entalpia de reacţie.) Cunoaşterea entalpiei libere de reacţie, ΔG, este criteriul pentru a prevedea dacă o anumită reacţie, în condiţii date, este posibilă sau nu.

Este de remarcat că cele de mai sus se referă la entalpia liberă de reacţie *totală*, ΔG, din ecuaţia 1 şi nu la entalpia liberă *standard*, ΔG°. O reacţie poate avea loc spontan chiar atunci cînd ΔG° este pozitiv, dacă raportul activităţilor din ecuaţia 1 are o valoare subunitară şi prin aceasta ΔG devine negativ. Aceasta se întîmplă cînd ΔG° are o valoare pozitivă mică, dar concentraţiile substanţelor iniţiale (de la numitor) sînt mari faţă de concentraţiile substanţelor finale. Afară de aceasta, chiar dacă ΔG este pozitiv la temperatura standard, el poate deveni negativ la o temperatură mult diferită de aceasta (v. mai departe).

În ceea ce priveşte relaţia dintre entalpia liberă şi entalpia de reacţie, se observă din ecuaţia 12 că ΔG poate fi negativ, chiar dacă ΔH este pozitiv (cu alte cuvinte reacţiile endoterme sînt posibile). Necesar pentru aceasta este ca termenul $T\Delta S$ să aibă o valoare mare. Reacţiile endoterme sînt deci favorizate de temperaturi ridicate (T mare), de starea gazoasă a reactanţilor (ΔS mare) şi de mărirea numărului de moli în reacţie (de asemenea ΔS mare). Dimpotrivă, în reacţii la temperaturi joase, între reactanţi solizi sau lichizi şi fără variaţia numărului de moli, T şi ΔS au valori mici, aşa că termenul $T\Delta S$ devine neglijabil şi deci $\Delta G \approx \Delta H$. La temperatură joasă sînt favorizate reacţiile exoterme.

Chiar atunci cînd condiţia $\Delta G < 0$, pentru o anumită reacţie, este îndeplinită, aceasta nu implică neapărat mersul reacţiei în sensul transformării substanţelor iniţiale în cele finale ale ecuaţiei chimice; se poate afirma cu siguranţă numai *imposibilitatea* transformării inverse a substanţelor finale în cele iniţiale. Aceleaşi substanţe iniţiale se pot transforma şi în *alte* substanţe finale, dacă ΔG, pentru această nouă reacţie, are o valoare numerică negativă mai mare. Pe de altă parte, substanţele iniţiale se pot transforma şi în unele substanţe *intermediare*, care la rîndul lor pot trece ulterior în substanţele finale, dar cu viteză mult mai mică sau chiar imperceptibilă, simulînd astfel un echilibru. Toate aceste cazuri se întîlnesc frecvent în realitate şi aceasta îndeamnă la prudenţă în interpretarea rezultatelor termodinamice.

Calculul termodinamic al echilibrului. *Capacitatea calorică molară* la presiune constantă, C_p, se defineşte prin variaţia *entalpiei* molare, H, pentru o variaţie infinitezimală a temperaturii:

$$\frac{dH}{dT} = C_p \tag{13}$$

Potrivit celor arătate mai sus, variaţia entalpiei într-o reacţie chimică, ΔH (la temperatura T şi presiunea standard), este egală cu suma entalpiilor substanţelor finale minus suma entalpiilor substanţelor iniţiale. Se poate deci scrie:

$$\Delta H = \Sigma H_{T_{\text{fin}}} - \Sigma H_{T_{\text{init}}} = \int_0^T (\Sigma C_{p_{\text{fin}}} - \Sigma C_{p_{\text{init}}})\, dT \tag{14}$$

Capacităţile calorice ale substanţelor gazoase şi ale substanţelor lichide şi solide, pe intervalul dintre punctele de topire şi de fierbere, se pot reprezenta prin ecuaţii de felul:

$$C_p = \mathrm{a} + \mathrm{b}T + \mathrm{c}T^2 + \ldots \tag{15}$$

în care a, b şi c sînt constante empirice, iar numărul termenilor se poate varia pînă se atinge precizia dorită.

Introducînd ecuaţia 15 în ecuaţia 14, se obţine, după integrare:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta \mathrm{a} T + \frac{1}{2} \Delta \mathrm{b} T^2 + \frac{1}{3} \Delta \mathrm{c} T^3 \tag{16}$$

în care constanta de integrare, ΔH_0, reprezintă variaţia entalpiei de reacţie la 0°K (o mărime ce nu se poate determina experimental), iar Δa, Δb, Δc sînt sumele termenilor a, b, c ai substanţelor finale minus sumele termenilor corespunzători ai substanţelor iniţiale.

Entropia unei substanţe se defineşte, în termeni de capacităţi calorice, prin:

$$dS = \frac{C_p}{T} \cdot dT \tag{17}$$

Conform principiului III al termodinamicii, entropia unei substanţe pure, cristalizate, la zero absolut, este zero. Deci, cunoscîndu-se capacitatea calorică a unei substanţe, de la zero absolut pînă la temperatura T, se poate determina (de obicei prin integrare grafică) entropia substanţei la temperatura T. În acest calcul trebuie să se ţină seamă de variaţiile de entropie ce însoţesc topirea, vaporizarea şi transformările polimorfe (v. un exemplu mai departe).

Entropia de reacţie standard, ΔS°_{298}, este egală cu suma entropiilor substanţelor finale minus suma entropiilor substanţelor iniţiale ale reacţiei. Cunoscîndu-se entropia de reacţie standard şi căldura de reacţie standard, ΔH°_{298}, se poate afla entalpia liberă de reacţie standard, ΔG°_{298}, cu ajutorul ecuaţiei 12.

Variaţia entalpiei libere de reacţie cu temperatura este redată de ecuaţia (Gibbs-Helmholtz):

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{18}$$

Integrarea acestei ecuaţii, prin folosirea ecuaţiei 16, duce la următoarea *ecuaţie generală a entalpiei libere* la temperatura T:

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{3} \Delta c T^3 + IT \qquad (19)$$

în care I este constanta de integrare.

Pentru a calcula, cu ajutorul acestei ecuaţii, entalpia liberă de reacţie la o temperatură oarecare, T, este necesar să se cunoască:

1. Capacităţile calorice ale tuturor substanţelor ce iau parte la reacţie, sub forma de ecuaţii de tipul 15, valabile pe intervalul de temperatură considerat. Prin însumarea acestor ecuaţii se calculează variaţia capacităţilor calorice, ΔC_p, în reacţia respectivă, adică suma capacităţilor calorice ale substanţelor finale minus suma capacităţilor calorice ale substanţelor iniţiale.

2. Căldura de reacţie, $\Delta H°$, la presiunea standard, la o temperatură oarecare, de ex. la temperatura standard. Introducînd această valoare şi ecuaţia variaţiei capacităţilor calorice în ecuaţia 16 se află constanta ΔH_0°.

3. Entalpia liberă de reacţie, $\Delta G°$, la presiunea standard şi la o temperatură oarecare, de ex. la temperatura standard. Valoarea aceasta se determină din entropia şi entalpia de reacţie, în modul indicat mai sus. Pentru multe substanţe uzuale, în special pentru hidrocarburi, valorile ΔH_{298}° şi S_{298}° se găsesc în tabele. Cu ajutorul lor se calculează ΔG_{298}° în modul indicat mai sus. Introducînd ΔG_{298}° şi $\Delta H°$ în ecuaţia 19 se află constanta de integrare I. Se posedă acum toate datele pentru a calcula entalpia liberă de reacţie, la presiunea standard şi la o temperatură oarecare, T.

În locul ecuaţiilor de tipul 19 se utilizează şi ecuaţii liniare, mai simple şi aproape tot atît de exacte pe intervale restrînse de temperatură:

$$\Delta G_T = A + BT \qquad (20)$$

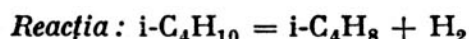
(în care constantele A şi B nu sînt identice cu ΔH_0 şi I).

Odată cunoscută entalpia liberă de reacţie pentru temperatura T (şi presiunea standard) se poate calcula constanta de echilibru, pentru aceeaşi temperatură, cu ajutorul ecuaţiei 11. (La presiuni mari este necesar să se facă şi corecţii pentru abaterile de la starea de gaz ideal.)

Exemple numerice. 1. *Determinarea entropiei standard a izobutanului* (punct de topire 113,74°K; punct de fierbere 261,44°K).

		S_{298}°
din:	C_p de la 0—12,53°K, extrapolată	0,257
	C_p cristale, de la 12,53—113,74°	16,115
	căldura latentă de topire, 1085/113,74	9,543
	C_p lichid, de la 113,74—261,44°	22,030
	căldura latentă de vaporizare, 5089/261,44	19,468
	C_p vapori, de la 261,44—298,16°	2,91
	corecţie de neidealitate	0,10
	entropia (gaz ideal, la 298,16° şi 1 at)	70,42 cal/grd·mol

2. *Entalpia liberă a reacției de dehidrogenare a izobutanului la izobutenă.*



Reacția: i-C_4H_{10} = i-$C_4H_8 + H_2$

Căldura de reacție (exper.): $\Delta H^\circ_{298} = 28\,389$ cal/mol (a)

Entropia standard a substanțelor:

S°_{298} (izobutan) = 70,42 cal/grd · mol

S°_{298} (izobutenă) = 70,17 cal/grd · mol

S°_{298} (hidrogen) = 31,21 cal/grd · mol

Entropia de reacție standard:

$$\Delta S^\circ_{298} = 70{,}17 + 31{,}21 - 70{,}42 = 30{,}96 \text{ cal/grd·mol} \quad \text{(b)}$$

Entalpia liberă de reacție standard (prin aplicarea ecuației 12):

$$\Delta G^\circ_{298} = 28\,389 - (298 \times 30{,}96) = 19\,163 \text{ cal/mol} \quad \text{(c)}$$

Variația capacităților calorice în reacție (între 0 și 1200°C):

$$\begin{aligned} &\text{(i-butan): } C_p = 2{,}296 + 0{,}08241\, T - 3{,}8792 \cdot 10^{-5} T^2 \\ &\text{(i-butenă): } C_p = 5{,}331 + 0{,}060246\, T - 1{,}814 \cdot 10^{-5} T^2 \\ &\text{(H}_2\text{): } C_p = 6{,}88 + 0{,}000066\, T - 2{,}79 \cdot 10^{-7} T^2 \\ \hline &\Delta C_p = 9{,}915 - 0{,}0221\, T + 209{,}3 \cdot 10^{-7} T^2 \end{aligned} \quad \text{(d)}$$

Variația entalpiei de reacție cu temperatura. Se introduc coeficienții din ecuația d și ΔH°_{298} în ecuația 16. Se află constanta de integrare: $\Delta H^\circ_0 = 26\,231$ cal/mol.

Ecuația generală a entalpiei libere. Se introduc coeficienții din ecuația d, împreună cu ΔG°_{298} și ΔH°_0 în ecuația 19 și se află constanta de integrare $I = 29{,}79$. Se ajunge astfel la:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_0 - 9{,}915\, T \ln T + 0{,}01105\, T^2 - 3{,}488 \cdot 10^{-6} T^3 + IT \quad \text{(e)}$$

Se poate acum calcula ΔG°_T pentru orice valoare T (între limitele de valabilitate ale ecuațiilor de capacități calorice).

Ecuația simplificată a entalpiei libere. Se pot folosi și ecuații simplificate ale entalpiei libere, de tipul ecuației 20:

$$\Delta G^\circ_T = -29\,864 + 35{,}2T \quad \text{(f)}$$

3. *Echilibrul reacției de dehidrogenare a izobutanului.* Se rezolvă, prin aproximații succesive, ecuația e pentru $\Delta G^\circ_T = 0$; se găsește $T = 865°\text{K} = 592°\text{C}$. Așadar, conform ecuației 11, la $T = 865°$, $\log K = 0$, deci $K = 1$. Introducînd în ecuația 4, vom avea deci:

$$K_p = \frac{p_{C_4H_8} p_{H_2}}{p_{C_4H_{10}}} = 1$$

Presiunile parțiale fiind proporționale cu numărul de moli din componenta respectivă, pornind de la 1 mol de izobutan, vom avea la echilibru: x moli de izobutenă, x de hidrogen și $1 - x$ moli de izobutan, iar numărul total de moli va fi $2x + 1 - x = 1 + x$.

Fracțiile molare ale componentelor amestecului la echilibru vor fi deci:

$$\text{i-butan: } \frac{1-x}{1+x}; \quad \text{i-butenă: } \frac{x}{1+x}; \quad \text{hidrogen: } \frac{x}{1+x}$$

În consecință, la 865°K (și la presiunea de 1 at):

$$1 = \frac{\left(\frac{x}{1+x}\right)^2}{\frac{1-x}{1+x}} = \frac{x^2}{1-x^2}, \quad \text{de unde } x = \sqrt{\frac{1}{2}} = 0{,}71$$

Cu alte cuvinte, la această temperatură, conversia izobutanului în izobutenă este de 71%. Valoarea găsită experimental este 63%, la 600°C. Scăderea presiunii deplasează echilibrul reacției de dehidrogenare spre formarea de alchenă, această reacție decurgînd cu mărire de volum.

Stabilitatea termodinamică a compușilor organici. 1. În tabela 19 sînt redate ecuații simplificate de entalpii libere de formare ale cîtorva hidrocarburi în fază gazoasă (de tipul ecuației 20, p. 154). Acestea reprezintă, de ex. pentru cazul metanului, entalpia liberă a reacției :

$$C(\text{grafit}) + 2\,H_2(g) = CH_4(g)$$

Ecuațiile sînt valabile pe intervalul 700 — 1000°K și, mai puțin exact, în afara acestor limite.

Tabela 19

Entalpii libere de formare din elemente în stare standard

Hidrocarbură	ΔG° (cal/mol)	Hidrocarbură	ΔG° (cal/mol)
Metan	—21 470 + 26,0 *T*	Butadienă	22 250 + 42,6 *T*
Etan	—24 900 + 51,0 *T*	Ciclohexan	—36 500 + 139,6 *T*
Etenă	9 100 + 19,0 *T*	Benzen	17 200 + 43,0 *T*
Acetilenă	53 350 — 12,7 *T*	Naftalină	28 600 + 66,0 *T*

C_nH_{2n+2} (*n*-alcani): — 11 260 — 6 440 n + 25,6 n*T*
C_nH_{2n} (*n*-alchene): 18 940 — 6 440 n — 33,8 *T* + 25,6 n*T*
n = numărul de atomi de carbon din moleculă (n > 3)

Aceste ecuații servesc pentru a calcula entalpia liberă a reacțiilor hidrocarburilor (v. „Descompunerea termică a hidrocarburilor“, p. 405). Aici ne mărginim la cîteva observații generale.

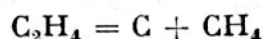
După cum se vede, metanul are, la temperatură joasă, o entalpie liberă de formare negativă. La temperatură joasă metanul este deci termodinamic stabil față de elementele componente; acestea au tendința de a se transforma în metan. Entalpia liberă de formare a metanului devine egală cu zero la $T = 825$°K (= 552°C). Metanul devine deci nestabil față de elementele componente peste această temperatură (v. condițiile echilibrului, p. 149). Aceeași situație se întîlnește la ceilalți alcani, dar aici $\Delta G° = 0$ la o temperatură cu atît mai joasă cu cît numărul de atomi de carbon, *n*, din moleculă este mai mare.

2. *Compuși termodinamic nestabili.* Acetilena are o entalpie liberă de formare pozitivă și este deci nestabilă față de elementele componente pînă

la temperaturi foarte înalte ($\Delta G^\circ = 0$, la 4200°K). La temperatură joasă acetilena există numai datorită inerţiei legăturilor din molecula sa. Prin iniţiere, acetilena explodează descompunîndu-se în carbon şi hidrogen (v. p. 286). Acetilena se poate forma din elemente numai la temperaturi foarte înalte (peste 3000°).

De asemenea, sînt termodinamic nestabile faţă de elementele componente alchenele şi benzenul. Spre deosebire de acetilenă, stabilitatea acestor hidrocarburi faţă de elemente nu creşte, ci scade cînd se ridică temperatura. De aceea, alchenele şi hidrocarburile aromatice nu se pot forma prin sinteză directă din elemente (dar formarea lor din alcani este termodinamic posibilă la temperatură mai înaltă). Alchenele şi hidrocarburile aromatice nu se descompun exploziv în elemente, ca acetilena; entalpia liberă a acestor descompuneri este în general prea mică pentru a învinge inerţia legăturilor din molecule.

Se poate însă realiza o descompunere explozivă, spontană a etenei, prin preîncălzire sub presiune, însă această reacţie nu duce la elemente, ci are loc conform ecuaţiei:



$$C_2H_4 = C + CH_4$$

Entalpia liberă a acestei reacţii este negativă şi mare, după cum se poate vedea scăzînd ecuaţia de entalpie liberă a etenei din ecuaţia respectivă a metanului (entalpia liberă a carbonului, în stare standard, fiind zero):

$$\Delta G^\circ = (-21\,470 + 26{,}0\ T) - (9\,100 + 19{,}0\ T) = -30\,570 + 7\ T$$

3. *Stabilitatea izomerilor cis-trans.* O substanţă este *stabilă termodinamic* faţă de elementele componente (sau faţă de alte substanţe) atunci cînd entalpia ei liberă de formare din elemente (sau din acele substanţe) este negativă. Cînd lipsesc datele necesare pentru a se calcula entalpiile libere, se obţine o informaţie, desigur imperfectă, despre stabilitatea substanţelor comparînd entalpiile de formare. Se vorbeşte în acest caz de *stabilitatea termochimică* a substanţei (v. exemple la pentanii şi la butanolii izomeri, p. 135). De multe ori, compuşii cu entalpie (căldură) de formare negativă au şi entalpie liberă de formare negativă, dar regula aceasta nu este nicidecum generală. Fireşte adevăratul criteriu de stabilitate este entalpia liberă.

Căldurile de formare ale *cis*-2-butenei şi *trans*-2-butenei în stare gazoasă la 298°K şi 1 at sînt conform tabelelor —1,36, respectiv —2,40 kcal/mol, deci căldura de reacţie la izomerizarea *cis-trans* este $\Delta H = -1{,}04$ kcal/mol. Entropiile acestor substanţe, în aceleaşi condiţii, sînt 71,90 şi 70,86 , aşa că ΔS este 1,04 cal/mol · grad. Considerînd că la 390°C = 663°K, ΔH rămîne neschimbat şi aplicînd ecuaţia 12 se găseşte $\Delta G = -1{,}04 + (663 \times 0{,}00104) = -0{,}35$ kcal/mol. Introducînd această valoare în ec. 11 se găseşte $K = 1{,}14$, de unde rezultă că amestecul de echilibru trebuie să conţină 46,4% izomer *cis* şi 53,6% izomer *trans*. Valorile găsite experimental, la 390°C, sînt 47,2 şi 52,8%.

În cîteva cazuri mai rare, izomerul *cis* este mai stabil decît *trans*. Astfel, amestecul în echilibru al celor două 1,2-dicloretene (v. p. 43), la 185°C, conţine 63,5% izomer *cis* (D. P. Stevenson, 1941). La fel este mai stabil izomerul *cis* decît *trans* la dibrometene, nu însă la diiodetene (H. G. Viehe, 1960).

2. CINETICĂ CHIMICĂ. VITEZĂ DE REACŢIE

Printre metodele fizico-chimice folosite în scopul cunoaşterii mecanismelor de reacţie, măsurarea *vitezei de reacţie* are cele mai largi aplicaţii.

Viteză de reacţie. Principiul fundamental al cineticii chimice poate fi formulat astfel: viteza de reacţie (numărul de moli ce reacţionează în unitatea de timp) este proporţională cu produsul concentraţiilor substanţelor

ce reacționează și este independentă de concentrațiile substanțelor prezente ce nu iau parte la reacție, cum sînt produșii reacției și dizolvantul. La bază stă ipoteza, extrem de probabilă, că viteza unei reacții este proporțională cu frecvența ciocnirilor (cu numărul ciocnirilor, în unitatea de timp) între moleculele ce reacționează; frecvența ciocnirilor este, la rîndul ei, proporțională cu produsul concentrațiilor. Ecuațiile ce exprimă cantitativ aceste statuări se verifică experimental într-un număr foarte mare de reacții. Atunci cînd ele nu se verifică, se poate admite cu certitudine că mersul real al reacției nu este cel reprezentat prin ecuația chimică stoechiometrică.

Concentrațiile reactanților descresc necontenit în timpul reacției. De aceea, viteza de reacție nu poate fi exprimată prin simplul raport dintre descreșterea concentrației reactanților într-un anumit timp și acest timp, ci trebuie să se recurgă la valoarea limită a acestui raport, derivata $-dc/dt$. Prin c se notează concentrația (de ex. moli/l) a unui reactant la timpul t (secunde, minute sau ore) măsurat de la începutul reacției (semnul minus indică descreșterea concentrației reactanților considerați). Dacă la reacție ia parte un singur reactant, viteza reacției este reprezentată printr-o ecuație diferențială de forma:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \qquad (1)$$

Constanta de proporționalitate k se numește *constantă de viteză* sau *viteză specifică*. Numirea din urmă provine din faptul că mărimea k este egală cu viteza efectivă împărțită la concentrația reactantului (sau la produsul concentrațiilor reactanților, în cazul reacțiilor de ordin superior, discutate mai jos); k este deci viteza în cazul cînd concentrațiile tuturor reactanților sînt egale cu unitatea. Viteza specifică, k, fiind independentă de concentrație, ea este o mărime caracteristică a reacției (la o anumită temperatură și într-un mediu de reacție definit și constant). Această mărime se poate folosi pentru a compara între ele vitezele a două reacții.

Ordin de reacție. Se disting reacții de ordinul I, de ordinul II etc., după numărul factorilor de concentrație ce apar în ecuația de viteză. Ecuația cinetică 1 este o ecuație de viteză de ordinul I; ea corespunde unei *reacții unimoleculare*, ce poate fi reprezentată prin ecuația chimică generală:

$$A \longrightarrow R + S + ... \qquad (I)$$

Concentrația c din ecuația 1 se referă la substanța inițială A, adică $c = [A]$. (În cele ce urmează mărimile scrise în paranteze pătrate [ ] reprezintă concentrații.)

Unei *reacții bimoleculare*:

$$A + B \longrightarrow R + S + ... \qquad (II)$$

îi corespunde ecuația cinetică de ordinul II:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \qquad (2)$$

În reacții bimoleculare de acest fel, viteza variației concentrației substanței A este evident egală cu viteza variației concentrației substanței B, căci un mol de A reacționează cu un mol de B. Cînd în reacția bimoleculară concentrațiile substanțelor A și B sînt egale sau cînd reacționează între ele două molecule identice, viteza de reacție este proporțională cu pătratul concentrației:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \tag{3}$$

Pentru a putea servi la stabilirea ordinului de reacție, ecuațiile de mai sus trebuie integrate. Pentru aceasta, în cazul ecuației 1 a reacției de ordinul I, se notează concentrația inițială, la $t = 0$, a reactantului cu a și scăderea concentrației la timpul t cu x. Prin integrare se obține:

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt \tag{4}$$

sau

$$\log a - \log (a - x) = 0{,}4343\, kt$$

din care se poate calcula k. De asemenea, k se poate determina grafic. Înscriind într-o diagramă (fig. 39) logaritimii concentrațiilor $(a-x)$, în raport cu timpul, se obține o linie dreaptă, în cazul cînd reacția este de ordinul I. Panta acestei drepte este egală cu $-0{,}4343\, k$. Prin urmare, o asemenea diagramă liniară permite nu numai să se recunoască ordinul de reacție I, ci și să se determine constanta de viteză k.

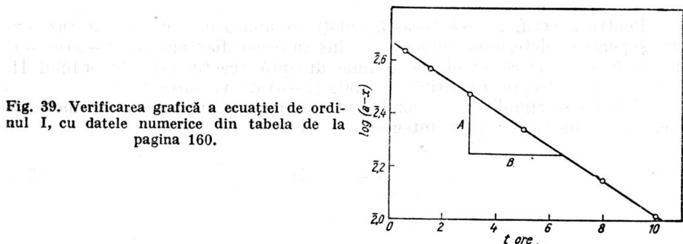
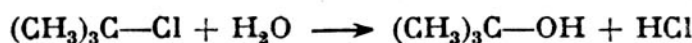


Fig. 39. Verificarea grafică a ecuației de ordinul I, cu datele numerice din tabela de la pagina 160.

Exemplu: Reacția de hidroliză a clorurii de butil terțiar, în etanol de 70% la 25,0° (date numerice după Ingold):



$$(CH_3)_3C{-}Cl + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3C{-}OH + HCl$$

Concentraţia iniţială a compusului halogenat este a = 0,0465 moli/l; timpul, t, se măsoară în ore; x este cantitatea de HCl, în moli/l, ce se formează prin hidroliză la timpul t.

t ore	x moli/l	$a-x$ moli/l	$\log(a-x)$	k ore^{-1}
0,5	0,0033	0,0432	$\bar{2}$,635	0,147
1,0	0,0064	0,0401	603	0,148
1,5	0,0093	0,0372	571	0,149
3,0	0,0166	0,0299	476	0,147
4,0	0,0209	0,0256	408	0,149
5,0	0,0244	0,0221	344	0,149
8,0	0,0320	0,0145	161	0,146
10,0	0,0361	0,0104	017	0,150

$$\text{Panta} = -\frac{A}{B} = -0{,}0643 \text{ (din fig. 39)}; \quad \text{panta} = -0{,}4343\,k.$$

$$k = \frac{0{,}0643}{0{,}4343} = 0{,}148 \text{ h}^{-1}$$

Pentru a integra ecuaţia reacţiei de ordinul II, se introduc simbolurile a şi b pentru concentraţiile iniţiale (la $t = 0$) ale substanţelor A şi B şi simbolul x pentru variaţia concentraţiei la timpul t. Ecuaţia 2 devine astfel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \tag{5}$$

care prin integrare dă:

$$\frac{1}{(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = kt \tag{6}$$

Pentru a verifica dacă această ecuaţie se aplică într-un anumit caz concret şi pentru a determina valoarea k se înscrie într-o diagramă $\log(b-x)/(a-x)$ în funcţie de t. Dacă se obţine o linie dreaptă, reacţia este de ordinul II. Panta acestei drepte înmulţită cu $2{,}303/(b-a)$ dă valoarea lui k.

Ecuaţia se simplifică în cazul cînd reacţionează între ele două molecule identice (ecuaţia 3); prin integrare se obţine:

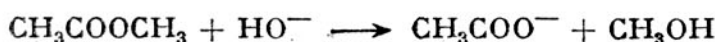
$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \tag{7 a}$$

sau:

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = kt \tag{7 b}$$

Pentru a afla pe k se înscrie $1/(a-x)$ în funcţie de timp; panta dreptei obţinute este k.

Exemplu: Reacţia de saponificare a acetatului de metil, cu hidroxid de sodiu, la **26°**:



$$CH_3COOCH_3 + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

$a = 0{,}00500$ moli/l acetat de metil; $b = 0{,}00810$ moli/l NaOH; x = moli de acetat de metil reacţionat la timpul t (= scăderea concentraţiei de NaOH).

t minute	$b - x$ (moli/l NaOH titrat)	x $(b - (b - x))$	$a - x$ (moli ester nereacţionat la timpul t)	k_2 $(l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$ (calculat după ecuaţia 6)
0	0,00810	—	0,00500	—
4	0,00670	0,00140	0,00360	11,1
10	0,00550	0,00260	0,00240	11,2
22	0,00437	0,00373	0,00127	11,0
45	0,00356	0,00454	0,00046	11,2
∞[1]	0,00320	0,00490	0,0	medie 11,1

[1] 10 ore la 26° sau 1/2 oră la 100°.

Constanta de viteză de ordinul I, k_1, are dimensiunea $[t^{-1}]$ şi se exprimă, de ex., în s^{-1}, iar cea de ordinul II are dimensiunea $[t^{-1} \cdot c^{-1}]$ şi se exprimă, de ex., în $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

La aplicarea metodei de mai sus, în cazul unei reacţii de ordinul I, nu este neapărat necesar să se introducă în graficul descris concentraţia efectivă, ci se poate folosi în locul ei orice mărime proporţională cu ea, chiar dacă nu se cunoaşte constanta de proporţionalitate. Se pot folosi de ex. numărul de centimetri cubi de soluţie consumaţi la titrarea reactanţilor, rotaţia optică, presiunea (în reacţii de gaze), variaţia volumului soluţiei într-un dilatometru etc. Astfel, dacă α_0 este rotaţia optică iniţială a soluţiei reactantului (cînd concentraţia acestuia este a), iar α este rotaţia acestei soluţii la timpul t (cînd concentraţia sa este $a-x$), cum $\alpha = nc$, vom avea $\log \alpha = \log n + \log (a-x)$, iar $\log \alpha_0 = \log n + \log a$, aşa că ecuaţia 4 devine:

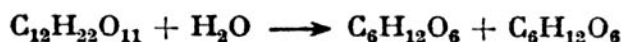
$$\log \alpha_0 - \log \alpha = 0{,}4343\, kt \qquad (8)$$

iar panta dreptei obţinută înscriind $\log \alpha$ în funcţie de t este, şi în acest caz, egală cu $-0{,}4343\, k$.

Pentru a determina ordinul unei reacţii este recomandabil să nu se pornească de la o singură concentraţie iniţială, ci să se repete reacţia cu diferite concentraţii iniţiale ale tuturor reactanţilor imaginabili, stabilindu-se dacă viteza specifică, k, este în realitate constantă.

Reacţie pseudo-unimoleculară. Molecularitatea reacţiei. Sînt unele reacţii cu cinetică de ordinul I, deşi studiul chimic al reacţiei indică un mers bimolecular. Cazul acesta se întîlneşte la reacţii decurgînd în soluţie şi la care participă însuşi dizolvantul, cum sînt reacţiile de hidroliză, alcooliză etc. Ca exem-

plu vom menţiona hidroliza zaharozei, ducînd la glucoză şi fructoză, în cataliză acidă:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Cum reacţia se petrece în soluţie apoasă *diluată*, se poate măsura analitic sau polarimetric scăderea concentraţiei zaharozei, dar nu şi aceea a apei, fiindcă aceasta nu variază decît foarte puţin.

Astfel, dacă notăm cu a concentraţia zaharozei şi cu b concentraţia apei, cum $b \gg a$, urmează în mod necesar că $b \gg x$, fiindcă x este mai mic decît a. În consecinţă, atît $b-x$ cît şi $b-a$ sînt practic egale cu b. Dacă aplicăm ecuaţia 6, aceasta devine:

$$\frac{1}{b} \ln \frac{a}{a-x} = kt$$

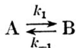
sau

$$\ln a - \ln (a-x) = bkt = k't \qquad (9)$$

Această ecuaţie este însă identică ecuaţiei 4 a reacţiilor de ordinul I, cu singura deosebire că în locul constantei de ordinul I a ecuaţiei 4, apare aici produsul a două constante. Reacţia este deci aparent unimoleculară sau *pseudo-unimoleculară*.

Din cauza aceasta şi a complicaţiilor ce survin în cazul reacţiilor consecutive, discutate mai departe, se utilizează termenii „ordinul I“ sau „ordinul II“ etc. pentru a desemna ordinul de reacţie global, aşa cum el decurge din măsurătorile vitezelor de reacţie şi din interpretarea lor, în sensul descris mai sus, rezervîndu-se termenii „unimolecular“, „bimolecular“ etc. pentru a desemna mersul real al unei reacţii simple (elementare), adică pentru a desemna numărul moleculelor ce iau parte la ciocnirea ce duce la reacţie.

Reacţii reversibile. Relaţia dintre constantele de viteză şi constanta de echilibru. Vom considera cazul unei reacţii reversibile, în care atît reacţia stînga-dreapta (→) cît şi reacţia inversă (←) sînt de ordinul I (unimoleculare sau pseudo-unimoleculare):



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Descreşterea concentraţiei substanţei A, în fiecare moment (egală cu creşterea concentraţiei substanţei B), este egală cu diferenţa vitezelor în cele două direcţii, fiecare fiind proporţională cu concentraţia substanţelor reactante:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_{-1} [B] \qquad (10)$$

Dacă se notează prin a şi b concentraţiile iniţiale ale substanţelor A şi B şi prin x concentraţia (numărul de moli la litru) de A transformată în B, la timpul t, această ecuaţie devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x) = (k_1 a - k_{-1} b) - (k_1 + k_{-1}) x \qquad (11)$$

Prin integrarea acestei ecuații, de la timpul inițial, $t = 0$ ($x = 0$), pînă la timpul t, se obține:

$$\ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{(k_1 a - k_{-1} b) - (k_1 + k_{-1}) x} = (k_1 + k_{-1}) t \tag{12}$$

(Se pot integra, în mod similar, și ecuațiile diferențiale ale reacțiilor reversibile de ordinul II.)

Ecuația aceasta poate fi mult simplificată, dacă se introduce o mărime determinată din starea de echilibru a sistemului. Din însăși natura reversibilă a reacției rezultă că atunci cînd t crește la infinit, reacția ajunge la starea de echilibru și x atinge valoarea de echilibru x_e. Cînd însă t devine infinit, fracția din membrul stîng al ecuației trebuie să fie și ea infinită și prin urmare numitorul ei trebuie să fie zero:

$$(k_1 a - k_{-1} b) - (k_1 + k_{-1}) x_e = 0 \tag{13}$$

Înlocuind, în ecuația 12, pe $(k_1 a - k_{-1} b)$ prin echivalentul său din ecuația 13 se obține:

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1}) t \tag{14}$$

Această ecuație se deosebește de ecuația reacțiilor ireversibile de ordinul I (ec. 4) prin aceea că, în locul concentrației inițiale a a reactantului A, apare concentrația la echilibru x_e a acestui reactant și prin aceea că, în locul constantei de viteză a reacției ireversibile, apare suma constantelor celor două reacții ce constituie reacția reversibilă. Procedeul pentru a afla suma $k_1 + k_{-1}$, în cazul reacției reversibile, este același cu cel folosit pentru obținerea constantei în cazul reacției ireversibile: panta dreptei care reprezintă $\log (x_e - x)$ în raport cu timpul este $-0{,}4343\ (k_1 + k_{-1})$.

Pentru a determina constantele k_1 și k_{-1} individuale, mai trebuie să fie cunoscută încă o relație dintre ele; aceasta se poate ușor afla dintr-o examinare mai atentă a condițiilor stării de echilibru. Într-adevăr, cînd s-a atins starea de echilibru, variația concentrației încetează; deci, în ecuația 11, $dx/dt = 0$, iar $x = x_e$. Această ecuație devine:

$$\frac{b + x_e}{a - x_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{15}$$

Dacă se determină deci experimental x_e, ceea ce de obicei este ușor, se poate afla raportul k_1/k_{-1}. Cunoscîndu-se și suma $k_1 + k_{-1}$, valorile celor două constante pot fi calculate.

Pe de altă parte, se poate constata ușor că $a - x_e$ este concentrația la echilibru a substanței A (= [A]), iar $b + x_e$ este concentrația la echilibru a substanței B(= [B]). Potrivit legii maselor:

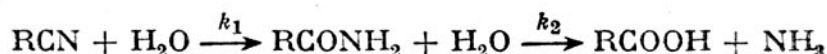
$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{b + x_e}{a - x_e}$$

de unde rezultă:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{16}$$

Se ajunge astfel la cunoscuta și importanta relație între constanta de echilibru și constantele de viteză ale celor două reacții ce compun reacția reversibilă. Ecuația 16 este valabilă oricare ar fi ordinul reacțiilor antagoniste și de aceea este de mare utilitate în probleme cinetice.

Reacții consecutive. Multe reacții organice decurg în două sau mai multe etape, adică sînt o succesiune de două sau mai multe reacții, în așa mod încît produsul primei reacții este substanța inițială a celei de-a doua reacții etc. Ca exemplu menționăm reacția ireversibilă de hidroliză a nitrililor, RCN, ducînd la acizi, RCOOH, și amoniac. În fapt este vorba aici de două reacții consecutive, prima dînd naștere unei amide, iar aceasta unui acid:



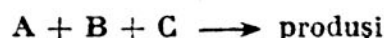
$$RCN + H_2O \xrightarrow{k_1} RCONH_2 + H_2O \xrightarrow{k_2} RCOOH + NH_3$$

Amida se numește un *intermediar* al procesului de hidroliză al nitrilului la acid. Procesul acesta are, în ansamblul lui, o cinetică de ordinul I (pseudo-unimoleculară), fiind totodată catalizat de acizi. În cazul de față, intermediarul (amida) poate fi izolat, dacă se lucrează în condiții experimentale potrivite (de ex. dizolvînd nitrilul în acid sulfuric concentrat și diluînd apoi cu apă se obține, aproape cantitativ, amida).

În multe alte reacții, dintre cele mai obișnuite și importante, intermediarul nu poate fi izolat. Ba chiar el nu poate exista decît în mediul și în condițiile reacției și uneori numai în concentrații mici, dar rolul său nu este mai puțin esențial pentru mersul întregului proces. Asemenea intermediari sînt hotărîtori în reacțiile catalitice. Structura lor nu poate fi stabilită prin metodele obișnuite, deoarece ei nu sînt izolabili, ci ea poate fi dedusă numai pe baza teoriei chimice generale, în speță a teoriei electronice a reacțiilor chimice (v. mai departe). În multe cazuri, metoda cinetică dă indicații despre apariția unui asemenea intermediar nestabil, într-o reacție, și despre unele proprietăți caracteristice ale sale, dar firește ea nu poate spune nimic despre structura sa. Stabilirea structurii și a condițiilor de existență a acestor intermediari constituie de fapt unul din aspectele esențiale a ceea ce se numește mecanismul reacției.

Diferitele reacții consecutive, ce constituie un proces chimic, pot avea viteze (și pot fi de ordine) diferite. Este evident că viteza globală a procesului este determinată de reacția cea mai lentă; reacția cea mai lentă este *determinantă de viteză.* Uneori, viteza globală a procesului nu este de un ordin definit.

Ne mărginim la cîteva indicații privind procedeul cinetic. Vom considera reacția:



$$A + B + C \longrightarrow \text{produși}$$

în care admitem că A reacţionează reversibil cu B, dînd naştere intermediarului I, care reacţionează cu C, dînd produşii. Asemenea cazuri se întîmplă frecvent cînd A este un reactant, iar B un catalizator sau promotor. Reacţiile care au loc şi vitezele respective sînt deci:

$$\mathrm{A + B \longrightarrow I} \qquad v = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{17}$$

$$\mathrm{I \longrightarrow A + B} \qquad v = k_{-1}[\mathrm{I}] \tag{18}$$

$$\mathrm{C + I \longrightarrow produşi} \qquad v = k_2[\mathrm{C}][\mathrm{I}] \tag{19}$$

Se pune problema de a stabili viteza globală a procesului, anume viteza de formare a produşilor de reacţie. Procedeul cinetic, aplicabil în numeroase cazuri, se numeşte *metoda stării staţionare* şi s-ar numi mai bine *metoda intermediarului nestabil*. Intermediarul I se formează în reacţia 17 şi se consumă în reacţiile 18 şi 19. Viteza de formare globală a intermediarului este egală cu diferenţa vitezelor reacţiilor în care el se formează şi în care el se consumă:

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{I}] - k_2[\mathrm{C}][\mathrm{I}] \tag{20}$$

Metoda introduce o ipoteză chimică simplificatoare, anume: intermediarul I este nestabil, adică foarte reactiv. El dispare curînd după ce se formează. De aceea, concentraţia sa în amestec este mică. Variaţia acestei concentraţii este, deci, de asemenea mică. Curînd după începutul reacţiei, concentraţia intermediarului devine staţionară şi variaţia ei $d[\mathrm{I}]/dt = 0$. Ecuaţia 20 devine deci:

$$k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{I}] + k_2[\mathrm{C}][\mathrm{I}] \tag{21}$$

de unde:

$$[\mathrm{I}] = \frac{k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{C}]} \tag{22}$$

O altă consecinţă a faptului că nu se produce o acumulare de intermediar, I, este că viteza dispariţiei lui A este practic egală cu viteza formării produşilor:

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = \frac{d[\mathrm{produşi}]}{dt} \tag{23}$$

Viteza formării produşilor este redată prin ecuaţia 19, adică prin:

$$\frac{d[\mathrm{produşi}]}{dt} = k_2[\mathrm{C}][\mathrm{I}] \tag{24}$$

sau înlocuind:

$$\frac{d[\mathrm{produşi}]}{dt} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}][\mathrm{B}][\mathrm{C}]}{k_{-1} + k_2[\mathrm{C}]} \tag{25}$$

În practică se pot ivi trei posibilităţi.

a. Una din ele este:

$$k_{-1}[I] \ll k_2[C][I] \quad \text{sau} \quad k_{-1} \ll k_2[C]$$

adică viteza reacţiei intermediarului I cu C este mult mai mare decît viteza prin care I se retransformă în A + B. În acest caz, k_{-1} poate fi neglijat şi ecuaţia 25 devine:

$$\frac{d\,[\text{produşi}]}{dt} = k_1[A][B] \tag{26}$$

Sensul fizic este: aproape fiecare moleculă I ce se formează reacţionează cu C. Viteza globală a procesului este determinată numai de viteza de formare a lui I (reacţia 17), care este deci reacţia determinantă de viteză. Procesul, în ansamblu, este de ordinul II faţă de A şi B şi independent faţă de concentraţia substanţei C.

b. O altă posibilitate este:

$$k_{-1} \gg k_2[C]$$

În acest caz, $k_2[C]$ poate fi neglijat şi ecuaţia 25 devine:

$$\frac{d\,[\text{produşi}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A][B][C] \tag{27}$$

Viteza prin care intermediarul se transformă în produşii de reacţie este mică în raport cu viteza reacţiei de retransformare a intermediarului în substanţele iniţiale. Viteza globală a procesului este dominată de echilibrul reprezentat prin reacţiile 17 şi 18. Ecuaţia acestui echilibru este conţinută în 27, ceea ce se vede uşor scriind legea maselor:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[I_e] \quad \text{sau} \quad [I_e] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A][B] \tag{28}$$

Viteza globală a procesului este determinată de concentraţia intermediarului la echilibru, I_e (şi fireşte de viteza reacţiei 19), după cum se vede înlocuind pe 28 în 27:

$$\frac{d\,[\text{produşi}]}{dt} = k_2[C][I_e] \tag{29}$$

c. A treia posibilitate se întîlneşte atunci cînd k_{-1} este aproximativ egal cu $k_2[C]$. Nici una din primele două aproximaţii nu mai corespunde situaţiei reale. Reacţia este de un ordin simplu faţă de A şi B, nu însă de C, aşa că ordi-

nul de reacţie global al procesului este fracţionar. Pe intervale mici se aplică uneori o ecuaţie de forma:

$$\frac{d[\text{produşi}]}{dt} = k\,[A]\,[B]\,[C]^n \tag{30}$$

în care n este un număr fracţionar.

Metoda stării staţionare se verifică în numeroase cazuri, în toate cele trei alternative ale ei (v. „Polimerizarea alchenelor", p. 271; „Mecanismul condensării aldolice", p. 683; „Halogenarea cetonelor", vol. II).

3. TEORIA CIOCNIRILOR MOLECULARE. TEORIA STĂRII DE TRANZIŢIE

Cum nu se poate concepe o acţiune chimică la distanţă, la baza oricărei teorii despre mersul reacţiilor chimice trebuie să stea reprezentarea că două molecule reacţionează numai atunci cînd vin în contact, cînd se ciocnesc în cursul mişcărilor lor cinetice. Viteza de reacţie trebuie să fie deci funcţie de frecvenţa ciocnirilor. În cazul unei reacţii bimoleculare, avînd loc în fază gazoasă, frecvenţa ciocnirilor poate fi calculată, cu suficientă exactitate, cu ajutorul teoriei cinetice a gazelor. Frecvenţa ciocnirilor (numărul ciocnirilor bimoleculare, într-o secundă, a moleculelor dintr-un cm^3 de gaz) este reprezentată printr-un număr extrem de mare. Dacă fiecare ciocnire bimoleculară ar avea drept rezultat combinarea celor două molecule, reacţia totală s-ar termina într-o fracţiune extrem de mică a unei secunde. În realitate, numai reacţiile dintre ioni decurg (de obicei) cu viteze foarte mari, nemăsurabile; reacţiile dintre moleculele neionice decurg de cele mai multe ori încet, sau foarte încet. În aceste reacţii lente, marea majoritate a ciocnirilor dintre molecule nu sînt urmate de o reacţie chimică, sînt ineficace. Se pune întrebarea: ce condiţie trebuie să îndeplinească două molecule ce se ciocnesc pentru a reacţiona? Răspunsul la această întrebare a fost adus prin studiul variaţiei vitezei de reacţie cu temperatura.

Energie de activare. Se ştie că viteza de reacţie creşte cu temperatura. Arrhenius (1889) a observat că, înscriind logaritmul constantei de viteză în raport cu valoarea reciprocă a temperaturii absolute, se obţine cu mare precizie o linie dreaptă:

$$\ln k = \frac{a}{T} + b \tag{1}$$

În această ecuaţie a şi b sînt constante. Prin diferenţiere se ajunge la:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{a}{T^2} \tag{2}$$

Ecuaţia aceasta empirică aminteşte o ecuaţie termodinamică fundamentală (izochora lui van't Hoff) care stabileşte o relaţie între constanta de echilibru, K, căldura de reacţie, ΔH, şi temperatura absolută, T:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{3}$$

şi în care R este constanta gazelor (v. ecuaţiile 11 şi 18, p. 151 şi p. 153).

Dacă se scrie ecuaţia 2 într-o formă similară, se obţine:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \tag{4}$$

în care constanta E, care reprezintă o energie (întocmai ca şi ΔH), a fost numită *energia de activare* a reacţiei.

Răspunsul la întrebarea de mai sus este: pentru a reacţiona între ele, cele două molecule trebuie să fie activate. Activarea este de natură energetică. Sînt activate şi deci pot reacţiona două molecule care posedă o energie E.

Asemănarea dintre ecuaţiile 3 şi 4 nu este numai formală. Se poate admite că moleculele gazului se află într-o stare de echilibru:

Constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{[\text{molec. act.}]}{[\text{molec. norm.}]}$$

Pe de altă parte, viteza oricărei reacţii fiind proporţională cu concentraţia moleculelor activate, se poate scrie:

$$k = \text{const. } [\text{molec. act.}]$$

Combinînd aceste două ecuaţii şi ţinînd seamă de faptul că la echilibru concentraţia moleculelor normale este constantă, se obţine:

$$K = \frac{k}{\text{const. } [\text{molec. norm.}]} = \frac{k}{\text{const}'.}$$

şi deci:

$$d \ln K = d \ln k$$

Înlocuind în ecuaţia 3 se obţine:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

în care ΔH este, în cazul acesta, energia necesară pentru a transforma o moleculă normală într-o moleculă activată, deci $\Delta H = E$.

Prin integrare, ecuaţia lui Arrhenius dă:

$$\ln k = C - \frac{E}{RT} \tag{5}$$

sau

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \tag{6}$$

în care A este o constantă a cărei semnificație se va lămuri mai departe.

Cu ajutorul ecuației 6 se poate determina valoarea numerică a energiei de activare. Se măsoară k la mai multe temperaturi și se trasează diagrama $\log k$ față de $1/T$. Panta dreptei rezultate reprezintă $-E/2{,}303\ R$ (fig. 40).

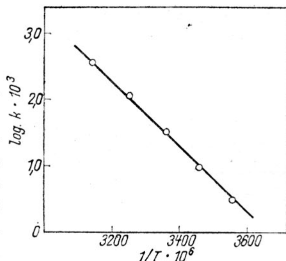


Fig. 40. Determinarea grafică a energiei de activare, după ecuația lui Arrhenius.

Exemplu. **În reacția de hidroliză a clorurii de butil terțiar, în etanol de 80%, s-au găsit următoarele constante de viteză, la diverse temperaturi:**

Temperatura, °C:	8,0	16,0	25,0	35,0	45,0
$k \cdot 10^3$ ore^{-1}:	3,12	9,76	32,9	117	374

Din panta dreptei (fig. 40) rezultă $E = 23\,290$ cal.

Teoria ciocnirilor moleculare. Ecuația lui Arrhenius a dobîndit o semnificație fizică deosebită prin derivarea ei din teoria cinetică a gazelor. În această teorie se calculează numărul total de ciocniri bimoleculare pe secundă, între moleculele conținute într-un cm³ de gaz, adică „frecvența" ciocnirilor, Z.

În cazul general al unui amestec de două gaze A și B, frecvența ciocnirilor, Z, este dată de formula:

$$Z = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{8\pi \mathbf{k} T/\mu} \tag{7}$$

în care n_A și n_B reprezintă numărul de molecule din fiecare specie, conținute într-un cm³ de gaz, σ_A și σ_B sînt diametrele moleculelor, **k** este constanta lui Boltzmann, T este temperatura absolută și μ este masa redusă ($1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$).

Pe de altă parte, potrivit legii distribuției vitezelor între moleculele unui gaz (Maxwell-Boltzmann), fracțiunea din numărul total de molecule, care posedă o energie egală sau mai mare decît E, este proporțională cu:

$$e^{-E/RT} \tag{8}$$

În consecință, frecvența Z_e a ciocnirilor avînd loc numai între aceste molecule bogate în energie, adică frecvența ciocnirilor efective, ce duc la o reacție, va fi:

$$Z_e = n_A n_B \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{8\pi \mathbf{k} T/\mu} \cdot e^{-E/RT} \tag{9}$$

Pentru demonstrația care urmează vom considera numai cazul cînd moleculele sînt de același fel ($n_A = n_B = n$ și $\sigma_A = \sigma_B = \sigma$):

$$Z_e = n^2\sigma^2 \sqrt{8\pi \mathbf{k}T/\mu} \cdot e^{-E/RT} \qquad (10)$$

Mărimile n și Z_e pot fi exprimate și în moli, căci $n = cN$, în care c este concentrația, iar N este numărul lui Avogadro. Prin această transformare, ecuația 10 devine:

$$k = N\sigma^2 \sqrt{8\pi \mathbf{k}T/\mu} \cdot e^{-E/RT} \qquad (11)$$

în care k este constanta de viteză (viteza specifică), iar $k = Z_e/c^2N$.

Logaritmînd și diferențiind ecuația 11 se ajunge la:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2} \qquad (12)$$

În cele mai multe cazuri termenul $1/2T$ este foarte mic și poate fi neglijat; ecuația 12 este deci practic identică ecuației lui Arrhenius (4), care astfel este demonstrată pornindu-se de la premise cu totul diferite.

Ecuația 11 se poate scrie și în forma:

$$k = Z \cdot e^{-E/RT} \qquad (13)$$

în care Z este frecvența ciocnirilor la concentrațiile tuturor reactanților egale cu unitatea (conform ecuației 11). La temperatura camerei și presiunea atmosferică, Z este de $10^{11} - 10^{12}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, pentru o reacție bimoleculară (și 10^{13} s^{-1}, pentru o reacție unimoleculară).

Potrivit acestei teorii a ciocnirilor moleculare, condiția necesară și suficientă pentru ca două molecule să reacționeze în ciocnire bimoleculară este ca ele să posede împreună o energie depășind cu E kcal/mol energia medie a moleculelor gazului (fig. 41). Variația vitezei specifice k, cu temperatura, se datorește aproape exclusiv factorului exponențial, căci Z (care conține și el pe T conform ecuației 10) nu variază decît puțin cu temperatura. Dacă se cunoaște E se poate prevedea aproximativ viteza de reacție.

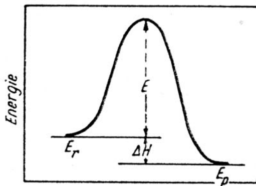


Fig. 41. Niveluri de energie ale moleculelor în cursul unei reacții:

E_r — energia medie a moleculelor reactanților; E_p — energia medie a moleculelor produșilor de reacție; E — energia de activare; ΔH — căldura de reacție (reacție exotermă).

Cu cît E este mai mic, viteza reacției este mai mare. Temperatura necesară pentru atingerea unei anumite viteze de reacție este cu atît mai mare cu cît E este mai mare. Reacțiile bimoleculare cu energii de activare mai mici decît cca. 10 kcal/mol au viteze prea *mari*, iar cele cu energii de activare mai mari decît cca. 30 kcal/mol au viteze prea *mici* spre a fi măsurate la temperaturi nu prea depărtate de temperatura camerei. Din cauza formei exponențiale a ecuației de viteză, o variație de puține kcal a lui E provoacă o variație de multe ordine de mărime a vitezei de reacție.

Pentru verificarea teoriei, în cazul unei anumite reacții, se determină experimental cei doi parametri A și E din ecuația lui Arrhenius (6), în modul indicat la p. 169, și se compară A cu Z calculat pentru condițiile acelei reacții. S-a găsit astfel, pentru numeroase reacții între molecule simple, în fază omogenă gazoasă, o concordanță bună între teorie și experiență. Abaterile observate (în limita factorului 10) se datoresc probabil unei incertitudini în evaluarea frecvenței ciocnirilor, Z (calculată din diametre moleculare aproximative, pentru moleculele presupuse sferice). În reacțiile de acest tip, numite „normale", viteza de reacție este deci determinată exclusiv de energia de activare a reacției, în concordanță cu teoria ciocnirilor. Este semnificativ că s-a găsit de asemenea o concordanță bună, între teorie și experiență, la un număr mare (cîteva sute pînă acum) de reacții bimoleculare *în soluție*, în special la reacții în care participă ioni simpli (ca de ex. reacții între halogenuri de alchil și ioni HO^- sau RO^-).

În schimb există multe reacții „lente", avînd viteze mult mai mici decît cele prevăzute conform ecuației 13. Printre acestea se numără de ex. așa-numitele reacții Menșutkin (între amine terțiare și halogenuri de alchil, v. p. 188). Se obișnuiește de aceea să se scrie ecuația 13 în forma:

$$k = PZe^{-E/RT} \tag{14}$$

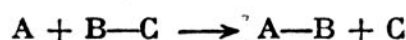
în care P, numit „factor de probabilitate" sau „factor steric", exprimă devierea valorii experimentale a factorului de frecvență $A = PZ$ de la valoarea ideală Z, calculată pe baza teoriei ciocnirilor. În aceste reacții lente, ciocnirea între două molecule posedînd energia E nu este deci suficientă pentru ca reacția să se producă. S-a presupus că, în cazul moleculelor mai complicate, reacția nu are loc decît atunci cînd moleculele au o anumită orientare reciprocă în momentul ciocnirii. Calculul exact a arătat însă că acest efect steric ar duce la factori P de ordinul 10^{-1}—10^{-2}, în timp ce se observă, la reacții în soluție, valori P pînă la 10^{-9}. După o altă ipoteză, moleculele activate și-ar pierde energia în ciocniri cu moleculele dizolvantului. Este însă ușor de văzut că moleculele reactanților activați trebuie să fie în echilibru cu moleculele dizolvantului cu energie egală. Pe de altă parte s-au descoperit și multe reacții în fază gazoasă, care sînt lente (cu P pînă la 10^{-5}). Apoi s-a găsit că unele reacții lente în soluție, sînt lente și atunci cînd sînt efectuate în fază gazoasă. Mersul încet este deci caracteristic pentru anumite tipuri de reacție. Mai trebuie adăugat că există reacții (în special reacții între ioni, în soluție) în care P are valori supraunitare, ajungînd pînă la 10^9. Teoria ciocnirilor nu este capabilă să dea o interpretare simplă a acestor „anomalii".

Este stabilit că nu există un singur tip de molecule activate şi că energia internă se poate repartiza între mai multe grade de libertate ale moleculei, cu atît mai numeroase cu cît molecula este mai complicată. (Prin grade de libertate se înţeleg toate posibilităţile de vibraţie ale atomilor în moleculă, de rotaţie ale grupelor în jurul anumitor legături, de deviere a legăturilor de la unghiurile de valenţă normale etc.) Două molecule posedînd energia necesară pentru reacţie se pot ciocni şi, totuşi, reacţia poate să nu aibă loc, dacă energia nu poate fi transferată într-un grad de libertate favorabil reacţiei. Teoria ciocnirilor nu ţine seamă de aceste particularităţi ale fenomenului intim de activare, ci consideră moleculele reactanţilor ca nişte sfere rigide, ceea ce nu corespunde realităţii decît în cazul reacţiilor între atomi liberi sau între molecule foarte simple.

Teoria stării de tranziţie. Teoria stării de tranziţie încearcă să precizeze cantitativ natura activării moleculelor în reacţie, folosind pentru aceasta metode de mecanică cuantică şi de mecanică statistică (F. London, 1929; M. Polanyi, 1935; H. Eyring, 1935). Ca şi teoria ciocnirilor, această teorie porneşte de la premisa că moleculele ce se ciocnesc nu pot reacţiona decît numai dacă întrunesc o energie mult mai mare decît energia medie a moleculelor înconjurătoare. Sistemul de molecule în curs de reacţie trebuie „să treacă un deal de energie“ (v. fig. 41). Sistemul în curs de reacţie absoarbe energie pînă ajunge în vîrful dealului de energie[1]. O dată aici, el poate reveni la starea iniţială sau se poate transforma în produşii de reacţie, fără cheltuială de energie, aşa cum un vehicul, ajuns în vîrful unui deal, se poate rostogoli înapoi pe panta pe care a urcat-o sau poate înainta pe panta opusă a dealului, fără ajutorul motorului. Se numeşte *stare de tranziţie*, starea de energie maximă a sistemului de molecule pe jumătate reacţionat. O numire sinonimă este aceea de *complex activat*.

Starea de tranziţie poate fi considerată ca un compus chimic; se deosebeşte însă de combinaţiile obişnuite prin aceea că posedă energia maximă posibilă a sistemului de molecule sau de atomi considerat, în timp ce combinaţiile chimice, stabile, se află în starea de energie minimă. Numărul moleculelor posedînd o energie mare este, conform principiului repartiţiei energiei între moleculele unui gaz, foarte mic. De aceea, starea de tranziţie este o stare de probabilitate mică; starea de tranziţie are o viaţă extrem de scurtă; o proporţie mică din numărul total de molecule în curs de a reacţiona se află, în fiecare moment, în această stare.

În cele ce urmează se încearcă o descriere calitativă a unui tip de reacţii simple, pentru care variaţia energiei a fost calculată exact prin metode mecanic-cuantice. O asemenea reacţie, formulată în termeni generali:



$$A + B{-}C \longrightarrow A{-}B + C$$

constă, după cum se vede, în *deslocuirea* atomului C prin atomul A. Problema ce se pune este aceea de a calcula sau evalua energia unui sistem compus din trei atomi, capabili de a forma doi compuşi stabili AB şi BC.

[1] În diagrame, de felul celei din fig. 41, ordonata reprezintă variaţia energiei potenţiale a sistemului în curs de reacţie (în kcal/mol). Abscisa, aşa-numita „coordonată de reacţie“, reprezintă, într-un mod general, desfăşurarea reacţiei între starea iniţială şi cea finală.

Energia potenţială E a unei molecule BC, în absenţa atomului A, este funcţie de distanţa interatomică B—C şi ea variază în modul indicat de curba 1 (fig. 42; v. şi fig. 28, p. 95). Cînd atomul A se apropie de molecula BC, se produce respingerea caracteristică pe care o exercită orice moleculă stabilă, saturată, faţă de alte molecule sau atomi (p. 65). Este deci necesară o cheltuială de energie pentru a apropia pe A de BC şi energia sistemului întreg se măreşte. Cînd se apropie A, energia moleculei BC va fi reprezentată prin curba 2 sau prin alte curbe cu atît mai înalte cu cît A este mai aproape.

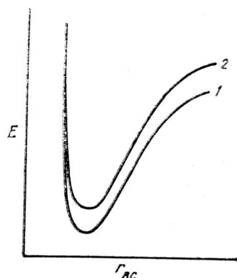


Fig. 42. Energia potenţială a unei molecule BC:
1 — în absenţa şi 2 — în prezenţa unui atom A.

Energia moleculei BC variază fireşte şi cu direcţia din care soseşte atomul A, deci cu unghiul ABC. Atomul A fiind respins atît de B cît şi de C, dar mai mult de acest atom din urmă, fiindcă nu poate forma o combinaţie chimică stabilă cu el, drumul cel mai uşor, cerînd cheltuiala cea mai mică de energie, prin care A se poate apropia de BC, este acela în care A este menţinut necontenit la cea mai mare distanţă posibilă de C. Calculul arată că, în ciocnirile ducînd la o reacţie, *cei trei atomi se află în linie dreaptă*, şi că nu este necesar să se ţină seamă decît de această configuraţie a stării de tranziţie (fig. 43).

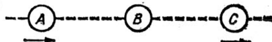


Fig. 43. Stare de tranziţie într-o reacţie de trei centre. Particula A se apropie de B din direcţia opusă aceleia în care se depărtează particula C.

Pentru a reprezenta variaţia energiei ce are loc atunci cînd A se apropie de B, iar C se depărtează, este necesară o diagramă tridimensională, cele trei variabile fiind distanţele interatomice A—B şi B—C, şi energia potenţială E. Dacă se notează distanţele A—B şi B—C în plan şi energia E pe verticală, se obţine o reprezentare semănînd cu o hartă în relief. Întocmai ca şi în cazul hărţilor geografice, se foloseşte însă, în locul acesteia, o diagramă de contururi de energie, corespunzînd curbelor de nivel.| Fiecare curbă din fig. 44 uneşte punctele cu energie egală. După cum se vede, cînd A este departe, energia moleculei BC este minimă. Pe măsură ce A se apropie, energia moleculei BC se urcă la niveluri mai înalte.

Diagrama 44 reprezintă două văi între care se află o trecătoare a cărei altitudine este mult mai mică decît aceea a platoului *p*. Numerele din dreptul curbelor reprezintă unităţi de energie, de ex. kcal/mol. (Cele două văi apar la unghi drept din cauza sistemului de coordonate adoptat.) Un punct din fundul văii din stînga sus reprezintă molecula BC, cu atomul A la distanţă mare; un punct din fundul văii din dreapta jos reprezintă molecula AB, cu atomul C la distanţă mare. Pentru a transfera sistemul celor trei atomi din fundul primei văi în fundul celei de-a doua, drumul cu cheltuială minimă de energie urmează linia punctată, peste trecătoare. Aceasta este, dintre toate, calea cea mai probabilă a reacţiei.

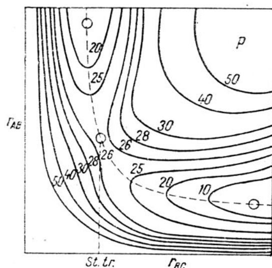
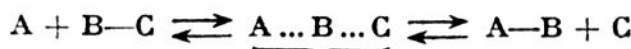


Fig. 44. Curbe de energie potenţială ale sistemului de trei atomi A, B şi C.

O altă cale imaginabilă ar fi ca molecula BC să disocieze mai întîi în atomii B şi C. Aceasta ar necesita o energie cel puţin egală cu energia de legătură B—C (de ex. cca. 80 kcal/mol) şi ar duce sistemul într-un punct al platoului *p*. Situaţia aceasta este irealizabilă în fapt, fiindcă reacţia se produce în momentul cînd sistemul atinge energia mult mai joasă corespunzînd punctului culminant al trecătorii. Acest punct reprezintă energia stării de tranziţie. Mecanismul stării de tranziţie este deci, dintre toate mecanismele posibile, acela care necesită cea mai mică energie de activare.

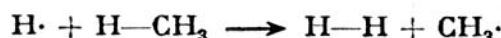
În starea de tranziţie, molecula BC nu mai există ca o particulă separată, alături de un atom A, dar ea nu s-a transformat încă în molecula AB şi un atom C separat; starea de tranziţie reprezintă o situaţie intermediară, în curs de transformare. Folosind simboluri chimice obişnuite, starea aceasta s-ar putea reprezenta prin:



$$A + B{-}C \rightleftarrows \underbrace{A \ldots B \ldots C} \rightleftarrows A{-}B + C$$

Molecula AB începe să se formeze înainte ca molecula BC să fi disociat complet, iar *energia de formare a noii legături este utilizată, în parte, pentru a rupe legătura veche.*

Ca exemplu menţionăm reacţia dintre atomul liber de hidrogen şi molecula de metan:



$$H\cdot + H{-}CH_3 \longrightarrow H{-}H + CH_3\cdot$$

a cărei energie de activare este de numai 13 kcal. Dacă s-ar rupe întîi legătura H_3C—H, energia de activare ar trebui să fie cel puţin egală cu energia de legătură respectivă, care este de 102 kcal (v. p. 140). Energia de formare a noii legături H—H (103,4 kcal; v. p. 134) compensează deci într-o mare măsură energia consumată la ruperea legăturii C—H.

Se numeşte *inerţie chimică* travaliul ce se consumă pentru a rupe legătura covalentă din molecula iniţială şi pentru a învinge respingerile dintre moleculele care reacţionează; se numeşte *forţă motoare chimică* acea fracţiune din energia ce se degajă la formarea noii legături, ce este utilizată în învingerea inerţiei chimice.

În starea de tranziţie, distanţa B—C este mai lungă decît în molecula iniţială, iar distanţa A—B nu a ajuns încă la lungimea definitivă din molecula finală. O consecinţă importantă a teoriei stării de tranziţie este reversibilitatea tuturor reacţiilor ce decurg după acest mecanism (principiul reversibilităţii microscopice).

Entropie de activare. După cum s-a mai spus, starea de tranziție poate fi considerată ca o specie moleculară definită, cu toate proprietățile unei substanțe. Teoria postulează că substanțele inițiale sînt în echilibru cu starea de tranziție (constanta de echilibru fiind $K^{\neq}$). Se deduce (prin metode cuantice și statistice) următoarea relație între constanta de viteză k și constanta de echilibru:

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h} K^{\neq} \tag{15}$$

în care **k** este constanta lui Boltzmann (R/N), iar h este constanta lui Planck. Mărimea $\mathbf{k}T/h$ are valoarea cca. $6 \cdot 10^{12}$ (la 300°K) pentru orice reacție.

Ca orice constantă de echilibru, $K^{\neq}$ trebuie să satisfacă ecuația fundamentală a stării de echilibru (p. 151), deci:

$$\Delta G^{\neq} = -RT \ln K^{\neq} \tag{16}$$

sau

$$K^{\neq} = e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \tag{17}$$

în care $\Delta G^{\neq}$ este *entalpia liberă de activare.* Introducînd în 15 se obține:

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \tag{18}$$

Ecuația aceasta arată că viteza specifică k a unei reacții este *funcție a travaliului* $-\Delta G^{\neq}$, *necesar pentru a aduce moleculele reactanților de la starea inițială la starea de tranziție.* Deci, nu energia de activare, ci *entalpia liberă de activare* este factorul esențial în determinarea mersului reacției.

Continuîndu-se aplicarea principiilor termodinamice la starea de tranziție se introduce ecuația termodinamică fundamentală 12 (p. 152):

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \tag{19}$$

Înlocuind în ecuația 18 se obține:

$$k = \frac{\mathbf{k}T}{h} e^{(T\Delta S^{\neq} - \Delta H^{\neq})/RT} = \frac{\mathbf{k}T}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-\Delta H^{\neq}/RT} \tag{20}$$

În modul acesta entalpia liberă de activare $\Delta G^{\neq}$ este despărțită în două mărimi, *entalpia de activare*, $\Delta H^{\neq}$, și *entropia de activare*, $\Delta S^{\neq}$. Între acestea și parametrii ecuației lui Arrhenius (ec. 6; p. 169) există relațiile:

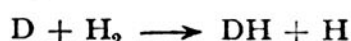
$$\Delta H^{\neq} = E - RT \tag{21}$$

și

$$\frac{\mathbf{k}T}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} = A \tag{22}$$

După cum se vede, entalpia de activare nu diferă numeric decît puţin de energia de activare a teoriei ciocnirilor, termenul RT avînd valori sub 1 kcal/mol, la temperaturi sub 500°K. Ca şi energia de activare, entalpia de activare este determinată într-o mare măsură de energia de disociere a legăturii ce se rupe în reacţie (sau mai exact în starea de tranziţie a reacţiei). Semnificaţia fizică a entropiei de activare diferă însă de aceea a factorului preexponenţial A din ecuaţia lui Arrhenius. Entropia de activare este o măsură a libertăţii de mişcare a atomilor şi grupelor de atomi în starea de tranziţie. Cu cît starea de tranziţie este mai rigidă şi mai compactă, cu cît gradele de libertate de translaţie, vibraţie şi rotaţie ale stării de tranziţie sînt mai puţine în comparaţie cu starea iniţială a sistemului, entropia de activare este mai mică. Împiedicarea sterică, prin îngrămădire de atomi în vecinătatea centrului de reacţie, micşorează entropia de activare. Dimpotrivă, la reacţiile cu stări de tranziţie cu structuri deschise şi posibilităţi multiple de mişcări de rotaţie şi vibraţie, entropiile de activare sînt mari.

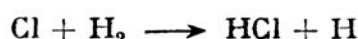
Reacţii de deslocuire. Prin procedeul mecanic-cuantic schiţat mai sus au fost tratate cantitativ cîteva reacţii la care participă atomi liberi, ca de ex. o reacţie de schimb izotopic:



$$D + H_2 \longrightarrow DH + H$$

sau reacţiile lanţului sintezei acidului clorhidric:

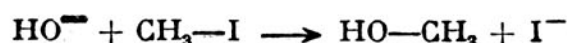
$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$$



$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$

Pentru aceste calcule este necesar să se cunoască numai configuraţia moleculelor şi unele date spectroscopice. Vitezele de reacţie astfel determinate prin calcul concordă bine cu cele experimentale. S-a ajuns deci, în cazul acestor molecule simple, la o *determinare absolută a vitezei de reacţie.*

Metoda aceasta de calcul exact nu poate fi extinsă la reacţii între molecule mai complicate, dar s-a stabilit calitativ că un mare număr de reacţii, din toate clasele de compuşi organici, sînt reacţii de acest tip, după cum se va arăta mai departe (p. 184). Ca exemplu menţionăm aici hidroliza unui compus halogenat:



$$HO^- + CH_3{-}I \longrightarrow HO{-}CH_3 + I^-$$

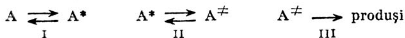
Reacţiile de acest tip („reacţii de trei centre") îşi datoresc marea lor răspîndire faptului că mecanismul stării de tranziţie întîmpină o rezistenţă mai mică, necesită o energie de activare mai redusă, decît oricare alte mecanisme imaginabile.

Reacţii unimoleculare în fază gazoasă. Reacţiile unimoleculare în fază gazoasă omogenă sînt mult mai rare decît cele bimoleculare. Se cunosc însă cîteva reacţii care aparţin cu certitudine acestui tip.

Viteza unei reacţii unimoleculare este proporţională cu puterea întîi a concentraţiei substanţei ce reacţionează. Fracţiunea din numărul total de molecule, care reacţionează în unitatea de timp, este independentă de

concentraţie, respectiv de presiune (cu excepţia presiunilor foarte mici, după cum se va vedea); ea nu este deci proporţională cu numărul ciocnirilor dintre molecule, în unitatea de timp. La prima vedere s-ar părea că reacţia chimică unimoleculară este un proces ce priveşte fiecare moleculă izolată, şi este neinfluenţată de celelalte molecule prezente. Se pune însă întrebarea în ce constă, la o reacţie unimoleculară, procesul de activare al moleculei şi ce semnificaţie are constanta *A* din ecuaţia lui Arrhenius (6), constantă care, în cazul reacţiei bimoleculare, este egală cu frecvenţa ciocnirilor, *Z*.

Molecula care, în urma ciocnirii, a dobîndit o cantitate de energie, *E*, suficientă pentru a se descompune, nu reacţionează însă imediat, ci abia după un anumit timp. Se disting deci trei etape: energizarea, activarea la starea de tranziţie şi reacţia moleculei activate:

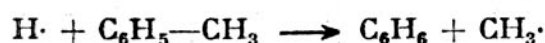


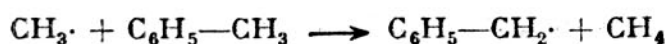
Procesul de energizare este reversibil; molecula A*, care a înmagazinat energie, o poate pierde din nou prin ciocniri cu alte molecule. Energia moleculei A* este repartizată între toate gradele de libertate (p. 172) posibile ale moleculei. Cînd, în urma acestor „fluctuaţii" ale energiei în interiorul moleculei, se concentrează în legătura cea mai slabă a moleculei o energie suficientă pentru a o rupe, se produce reacţia. Să admitem că etapa II este lentă, determinantă de viteză (acelaşi raţionament este valabil dacă etapa III este determinantă de viteză). În acest caz, reacţia va fi de ordinul I, independentă de numărul ciocnirilor (adică de etapa I). Constanta *A* din ecuaţia lui Arrhenius reprezintă numărul fluctuaţiilor pe secundă în acea legătură din moleculă, care se rupe. Valoarea ei numerică este de ordinul 10^{13}.

Teoria aceasta poate fi verificată pe baza următorului raţionament. Viteza etapei II este independentă de numărul ciocnirilor, deci de presiune; viteza etapei I este însă proporţională cu presiunea. Dacă se determină viteza de reacţie la diferite presiuni, din ce în ce mai joase, se poate atinge o presiune la care viteza etapei I devine mai mică decît aceea a etapei II, aşa că etapa I este acum determinantă de viteză. În realitate s-a constatat experimental că unele reacţii, care sînt unimoleculare pe un interval larg de presiuni, devin bimoleculare la presiuni foarte joase.

Exemplu de reacţie unimoleculară. Vom descrie descompunerea termică a toluenului (M. Szwarc, 1947). S-au făcut măsurători de viteze de reacţie într-un dispozitiv experimental cu curgere continuă la 680—850° şi la presiuni de 2—15 mm col. Hg. Iniţial se rupe legătura C—H a grupei metil, care este legătura cea mai slabă din moleculă:

Atomul H· liber dă naştere următoarelor reacţii rapide:





Din cantităţile de hidrogen şi de metan ce se degajă, se deduce cantitatea de radical benzil formată. Radicalul benzil, stabilizat prin rezonanţă (v. p. 139), nu suferă decît o singură reacţie, aceea prin care se formează dibenzil, ce de asemenea poate servi la evaluarea cantităţii de radical formată:

$$2C_6H_5—CH_2\cdot \longrightarrow C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$$

Experienţele făcute au arătat că reacţia decurge omogen în fază gazoasă, cu o cinetică de ordinul I şi următoarea ecuaţie Arrhenius:

$$k = 2 \cdot 10^{13} \cdot e^{-77500/RT}$$

Factorul $2 \cdot 10^{13}$ corespunde valorii prevăzute de teorie pentru Z din ecuaţia lui Arrhenius (P fiind egal cu unitatea; v. ecuaţia 14, p. 171). Energia de activare $E = 77{,}5$ kcal/mol, într-o reacţie unimoleculară endotermă ca aceasta, nu poate fi mai mică decît energia de disociere a legăturii C—H şi, în fapt, este egală cu aceasta (v. tab. 17, p. 140), după cum s-a stabilit şi prin măsurători făcute prin alte metode.

4. TEORIA ELECTRONICĂ A REACŢIILOR ORGANICE

O reacţie chimică nu este altceva decît o redistribuire a electronilor de valenţă între atomii moleculelor sau ionilor ce iau parte la reacţie. *Redistribuirea electronilor, în cursul reacţiei, are loc astfel încît aranjarea lor iniţială să fie cît mai puţin modificată.* În regulă generală, transformările chimice în care au loc modificări mai adînci ale distribuţiei electronilor nu sînt procese unitare, ci succesiuni de reacţii elementare, decurgînd fiecare în conformitate cu principiul de mai sus al modificării minime a distribuţiei electronilor. Este o preocupare importantă şi de mare interes practic, a chimiei organice, de a lămuri mersul reacţiilor chimice, din acest punct de vedere.

Reacţiile chimice se clasifică după diferitele posibilităţi de redistribuire ale electronilor. Se disting, în primul rînd, *reacţii de transfer de electroni* şi *reacţii în care se modifică covalenţe*. Din prima clasă fac parte reacţii între atomi sau radicali, ducînd la formarea unei electrovalenţe (de ex. Na + Cl) sau reacţii de oxido-reducere prin transfer de electroni (de ex. $Fe^{3+} + SnCl_2$). Reacţiile din această clasă au, în general, energii de activare foarte mici şi, de aceea, au viteze foarte mari, sînt practic instantanee.

Reacţiile în care se modifică covalenţe sînt, la rîndul lor, de două feluri. O legătură de doi electroni se poate rupe *homolitic*, fiecare fragment (atom sau radical) păstrînd unul din electroni:

$$X:Y \longrightarrow X\cdot + \cdot Y$$

sau *heterolitic*, ceea ce duce la două fragmente (molecule sau ioni), unul posedînd o pereche de electroni neparticipanţi, celălalt deficient în electroni:

$$X:Y \longrightarrow X + :Y$$

Termenii reacţie homolitică, respectiv reacţie heterolitică se aplică atît desfacerii cît şi refacerii legăturilor covalente (adică şi reacţiilor inverse celor formulate mai sus). Formarea unei legături covalente prin îmbinarea unor

atomi sau radicali liberi se numeşte *coligare*; combinarea unui donor de electroni (moleculă sau ion posedînd o pereche de electroni neparticipanţi) cu un acceptor de electroni (particulă deficientă în electroni) se numeşte *coordinare.*

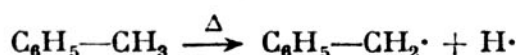
Reacţiile homolitice au loc atît în fază gazoasă cît şi în soluţie, de obicei în dizolvanţi nepolari. Multe reacţii între gaze decurg numai aparent în fază omogenă gazoasă; ele au loc în realitate pe suprafaţa peretelui vasului şi seamănă mai degrabă cu catalize heterogene. Mersul heterogen al reacţiei poate fi uşor constatat fie variind raportul dintre volumul şi suprafaţa vasului de reacţie (de ex. prin introducere de cioburi de sticlă etc.), fie modificînd natura chimică a peretelui; în ambele cazuri se observă o variaţie, uneori mare, a vitezei de reacţie.

Reacţiile heterolitice au loc practic numai în fază lichidă, de preferinţă în dizolvanţi polari, care favorizează formarea şi stabilitatea ionilor. Un mare număr de reacţii heterolitice decurg prin mecanismul stării de tranziţie (care se întîlneşte şi la reacţiile radicalice). Nu trebuie uitate în sfîrşit reacţiile catalitice (cataliza omogenă şi heterogenă).

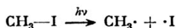
Vom examina sumar, în cele ce urmează, caracteristicile acestor *mecanisme de reacţie*, spre a putea încadra mai tîrziu, în una sau alta din aceste categorii, reacţiile substanţelor care vor fi descrise.

Reacţii homolitice. Atomii şi radicalii liberi conţin un orbital ocupat parţial cu un singur electron (electron impar, simbolizat cu un punct în formule); de aceea sînt extrem de reactivi. Orice proces homolitic comportă *o reacţie iniţială*, în care iau naştere atomi sau radicali liberi, urmată de *o reacţie de stabilizare* (sau mai multe) în care aceste particule se transformă în substanţe stabile.

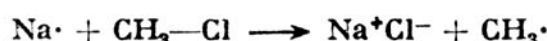
Sînt trei tipuri mai importante de reacţii în care iau naştere atomi sau radicali liberi: *descompuneri termice* sau *pirolize*, *descompuneri fotochimice* sau *fotolize* şi *ruperi de covalenţe prin transfer de electroni*, de ex.:



$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{\Delta} C_6H_5{-}CH_2\cdot + H\cdot$$



$$CH_3{-}I \xrightarrow{h\nu} CH_3\cdot + \cdot I$$



$$Na\cdot + CH_3{-}Cl \longrightarrow Na^+Cl^- + CH_3\cdot$$

Reacţiile în care are loc ruperea unei covalenţe sînt endoterme. După cum s-a mai spus, reacţiile homolitice au loc de preferinţă în fază gazoasă sau în dizolvanţi neionizaţi. Descompunerile fotochimice se produc atunci cînd molecula absoarbe o cuantă de lumină de energie egală sau superioară energiei de legătură a covalenţei care se rupe. O cuantă de lumină absorbită rupe o singură legătură (randament cuantic = 1). La moleculele biatomice, ruperea moleculei în atomi are loc numai atunci cînd absorbţia are loc în regiunea continuă a spectrului de absorbţie a moleculei (v. p. 96).

Descompunerile termice decurgînd în fază omogenă gazoasă şi ducînd la radicali liberi au cinetică unimoleculară (se cunosc şi descompuneri termice

decurgînd prin alte mecanisme). Energia de activare a reacțiilor de acest fel trebuie să fie cel puțin egală cu energia de disociere a legăturii care se rupe.

Se formează radicali liberi prin transfer de electroni în multe reacții la care participă metale; acestea trec în ionii lor, cedînd electroni substanței organice. De asemenea se pot forma radicali liberi în procese chimice avînd loc la electrozi.

M. Polanyi și colaboratorii săi (1930) au studiat cantitativ formarea de radicali liberi din compuși halogenați organici și sodiu metalic, în fază gazoasă, la presiuni de cîțiva mm col. Hg și la temperaturi de 200—300°. Vaporii de sodiu (antrenați de un gaz inert) pătrund într-un

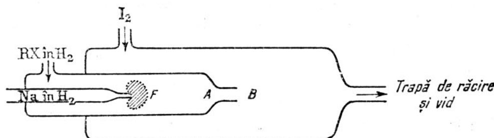
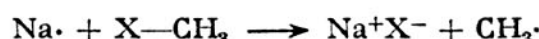


Fig. 45. Schema dispozitivului experimental pentru reacția halogenurilor organice cu vapori de sodiu în fază gazoasă („flăcări de mare diluție").

tub în care vin în contact cu compusul halogenat (fig. 45). Zona de reacție *F* („flacără de mare diluție") devine vizibilă prin luminare cu o lampă de vapori de sodiu, ce emite linia D absorbită de vaporii de sodiu. Din extinderea zonei *F* se determină viteza de reacție (constanta de viteză *k*) și din aceasta „randamentul ciocnirilor" (adică raportul dintre numărul de molecule ce reacționează și numărul de molecule ce se ciocnesc, ambele pe centimetru cub și secundă).

În reacțiile halogenurilor de metil (X = F, Cl, Br sau I) se formează radicali liberi metil, conform ecuației chimice:



$$Na\cdot + X—CH_3 \longrightarrow Na^+X^- + CH_3\cdot$$

Radicalii liberi formați din clorură de metil au fost identificați prin reacția cu vaporii de iod din tubul exterior, *B*, cu care se combină dînd iodură de metil, CH_3I. În mod similar a fost dovedită și formarea radicalilor etil $C_2H_5\cdot$ și fenil, $C_6H_5\cdot$, din compușii halogenați respectivi.

Din tabela 20 se vede că energiile de activare scad în ordinea $CH_3F > CH_3Cl > CH_3Br > CH_3I$, paralel cu energiile de legătură. La CH_3I, unde energia de legătură C—I este mică, aproape fiecare ciocnire este eficace.

Tabela 20

X	Energia de activare a reacției $Na\cdot + X—CH_3 \rightarrow NaX + CH_3\cdot$ (kcal/mol)	O ciocnire eficace la:	Energia legăturii C—X kcal/mol
F	>25,0	>10^7 ciocniri	—116
Cl	9,7	5000 „	—78
Br	5,0	25 „	—68
I	2,5	<2 „	—51

Reacția are loc după mecanismul stării de tranziție. Figura 46 prezintă principalele etape ale reacției: *a.* atomul Na se apropie de atomul Cl al moleculei CH_3Cl; *b.* în starea de tranziție, atomul Cl, care s-a depărtat de C, își mărește brusc volumul, în urma primirii unui electron

de la atomul Na, al cărui volum se micșorează; *c*. perechea de ioni Na^+Cl^- se depărtează de radicalul liber $CH_3\cdot$, pentru care nu mai are nici o atracție.

Curba 1 (de tipul curbelor Morse, p. 96) reprezintă variația energiei legăturii C—Cl în funcție de distanța interatomică. Curba 2 reprezintă energia de respingere între radicalul $CH_3\cdot$ și Cl^- care descrește monoton cu distanța. Cînd atomul Na este încă departe, energia și lungimea legăturii C—Cl sînt acelea reprezentate prin punctul *a*. Pe măsură ce se apropie Na, distanța C—Cl se lungește absorbind energie (porțiunea *ab* de pe curba 1). Energia este furnizată de atracția dintre Na și Cl și de transferul electronului. În punctul *b*, care reprezintă starea de tranziție, legătura C—Cl a absorbit maximum de energie ce poate primi. Această energie este egală cu energia de activare *E* și este mult mai mică decît energia de disociere a legăturii C—Cl. Dincolo de punctul *b*, energia sistemului descrește.

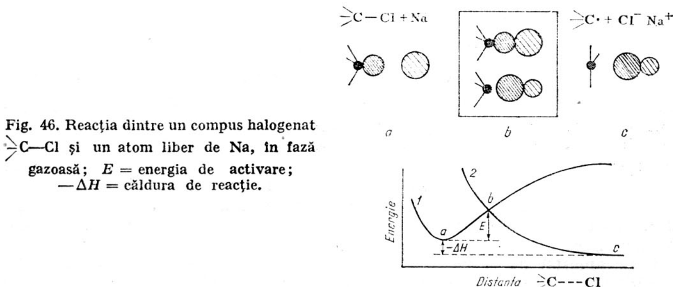
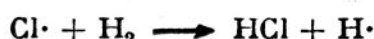


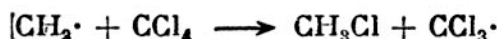
Fig. 46. Reacția dintre un compus halogenat ⋗C—Cl și un atom liber de Na, în fază gazoasă; *E* = energia de activare; $-\Delta H$ = căldura de reacție.

Reacții de stabilizare. Radicalii liberi fiind extrem de reactivi au o viață foarte scurtă. Ei tind să se stabilizeze fie prin combinare doi cîte doi, fie prin reacții cu alte substanțe prezente (v. cap. „Radicali liberi"). Aici ne vom opri numai asupra reacțiilor de deslocuire, în care un atom sau radical liber extrage un atom dintr-o moleculă stabilă, transformînd-o pe aceasta din urmă într-un atom sau radical liber nou:



$$Cl\cdot + H_2 \longrightarrow HCl + H\cdot$$

$$Cl\cdot + CH_4 \longrightarrow HCl + CH_3\cdot$$



$$CH_3\cdot + CCl_4 \longrightarrow CH_3Cl + CCl_3\cdot$$

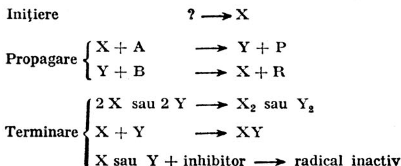
$$CH_3\cdot + H_3C\text{—}R \longrightarrow CH_4 + \cdot H_2C\text{—}R$$

Reacțiile de acest tip decurg prin mecanismul stării de tranziție (p. 174), cu energii de activare mici (0—5 kcal/mol); în consecință vitezele de reacție sînt foarte mari.

Reacții înlănțuite. În fiecare din reacțiile radicalilor liberi, formulate mai sus, iau naștere, după cum se vede, în afară de un produs stabil de reacție, un nou radical liber. Acesta, la rîndul lui, poate da naștere unei reacții de deslocuire, din care rezultă, alături de o moleculă stabilă, un nou radical liber etc. În modul acesta, starea de radical se continuă printr-un mare număr

de reacții, se produce *o reacție înlănțuită* (M. Bodenstein, W. Nernst, N. N. Semionov, 1913—1927).

Reacțiile înlănțuite au unele proprietăți caracteristice, prin care se deosebesc mult de celelalte tipuri de reacții și care pot servi la recunoașterea lor. În termeni generali, o reacție înlănțuită poate fi astfel formulată:



în care A și B sînt materiile prime, P și R produșii de reacție, iar X și Y radicalii sau atomii liberi ce asigură propagarea lanțului.

Reacția inițială este o reacție endotermă. Ea se produce rar și necesită un aport de energie cinetică sau radiantă exterioară. Reacțiile de propagare sînt exoterme și decurg cu energie de activare zero sau foarte mică.

Drept reacție de inițiere poate servi oricare din reacțiile menționate mai sus, în care ia naștere un atom sau un radical liber. Dacă, de ex. (folosind tehnica flăcărilor de mare diluție, p. 180), se introduc vapori de sodiu metalic într-un amestec de metan și clor, se formează acid clorhidric și clormetan și anume fiecare atom Na introdus dă naștere mai multor mii de molecule HCl și CH_3Cl.

Se poate de asemenea iniția o reacție înlănțuită amestecînd în materia primă o substanță străină care se descompune în radicali liberi la o temperatură mai joasă decît ea. Astfel *n*-butanul gazos se descompune la cca. 750°, formînd radicali liberi, care se stabilizează în diferite moduri. Dacă i se adaugă mici cantități de dimetil-mercur, $Hg(CH_3)_2$, descompunerea începe pe la 525°, o temperatură la care *n*-butanul pur, în condițiile de reacție respective, este perfect stabil. Dimetil-mercurul se descompune, pe la 500°, în mercur și radicali metil. Fiecare moleculă de dimetil-mercur provoacă descompunerea a cca. 20 molecule de *n*-butan. Este evident că radicalii metil formați prin descompunerea dimetil-mercurului inițiază o reacție înlănțuită a *n*-butanului. Dimetil-mercurul este, așadar, un *promotor* de reacție înlănțuită. Inițierea prin promotori este modul cel mai frecvent de a declanșa reacții înlănțuite în practică. Se folosesc mult, mai ales pentru reacții avînd loc în fază lichidă, promotori care se descompun în radicali liberi la temperaturi relativ joase (sub 100°), de ex. peroxizi de acil sau azo-derivați alifatici. Promotorii nu sînt catalizatori, căci nu apar neschimbați după terminarea reacției, ci se consumă în reacție. Ei se consumă însă în proporție nestoechiometrică și foarte mică, în raport cu substanța primă.

Lumina poate de asemenea iniția reacții înlănțuite, însă numai dacă lungimea de undă este suficient de mică pentru ca o cuantă absorbită de una din substanțele prezente să genereze radicali sau atomi liberi.

Surprinzător la prima vedere este faptul că o singură reacție de inițiere, de ex. în reacțiile fotochimice o singură cuantă de lumină absorbită, declanșează transformarea a multor zeci, mii sau sute de mii de molecule de substanță primă (randament cuantic mare). O cuantă de lumină absorbită poate provoca formarea a patru milioane de molecule HCl, din H_2 și Cl_2, dacă pereții vasului au fost saturați cu HCl, făcînd astfel imposibilă întreruperea lanțurilor de reacție prin adsorbție de atomi liberi pe peretele vasului. În reacțiile înlănțuite inițiate de promotori, lungimea lanțurilor de reacții poate fi evaluată din proporția de promotor adăugat și randamentul global al reacției. Numărul reacțiilor de propagare (lungimea lanțului de reacție) depinde de raportul dintre viteza reacției de inițiere și a reacției de întrerupere. Cu cît ultima este mai lentă, lanțul de reacții este mai lung și sînt necesare mai puține reacții de inițiere pentru a transforma toată substanța primă.

Reacțiile de terminare ale unui lanț de reacții sînt reacții în care starea de radical sau de atom liber dispare. Aceasta se poate întîmpla prin combinarea a doi radicali sau atomi liberi între ei (în fază gazoasă sau pe peretele vasului, v. p. 373) sau prin *inhibitori*. Aceștia sînt substanțe care se combină cu atomii sau radicalii liberi, dînd molecule inerte sau radicali liberi stabilizați prin conjugare, incapabili de a propaga un lanț de reacții. Uneori acționează ca inhibitori unele impurități întîmplătoare (chiar în cantități nedecelabile analitic). Astfel se explică marea sensibilitate la impurități și caracterul aparent imprevizibil al reacțiilor înlănțuite.

Se utilizează adesea inhibitori pentru a opri unele reacții nedorite (v. „Autoxidarea alchenelor", „Polimerizarea alchenelor"). În reacțiile de clorurare (v. acolo) urmele de O_2 (aer) pot întîrzia mult și uneori chiar opri reacția. Oxidul de azot, posedînd el însuși un număr impar de electroni, captează radicalii liberi, dînd nitrozo-derivați ($R\cdot + NO \rightarrow R{-}NO$). Inhibitorii captează de obicei chiar radicalii proveniți din reacția de inițiere sau primii radicali ai lanțului. Prin aceasta reacțiile de propagare sînt suprimate. Dacă, precum este de obicei cazul, numărul reacțiilor de inițiere în unitatea de timp este foarte mic, este suficientă o cantitate mică de inhibitor pentru a opri aparent reacția. În realitate are loc o reacție imperceptibilă în care se consumă inhibitorul. În momentul cînd inhibitorul este consumat, reacția înlănțuită începe cu viteza ei normală. Timpul în care, în aparență, reacția nu are loc se numește *perioadă de inducție.*

Apariția unei perioade de inducție, sensibilitatea la promotori și inhibitori, precum și acțiunea promotoare a luminii sînt criterii sigure pentru mecanismul înlănțuit al reacției.

Din punct de vedere cinetic, reacțiile înlănțuite pot fi tratate ca o succesiune de reacții (p. 164), ajungîndu-se la expresii relativ simple. În multe reacții înlănțuite (în reacțiile în care radicalii propagatori de lanțuri dispar prin reacții bimoleculare) viteza globală de reacție este funcție de rădăcina pătrată a vitezei reacției de inițiere. În multe reacții fotochimice, viteza globală de reacție este proporțională cu rădăcina pătrată a intensității luminii absorbite.

Greu de studiat și de aceea puțin cunoscute sînt reacțiile de terminare, fiindcă produșii acestor reacții se formează, de obicei, în cantități prea mici

pentru a putea fi determinaţi analitic alături de produşii reacţiilor de propagare. Se admite că aceste reacţii decurg după una din reacţiile posibile de stabilizare ale radicalilor liberi (dimerizare, împreunare cu un alt radical sau disproporţionare; v. cap. „Radicalii liberi"). De asemenea, şi din motive similare, nu se cunoaşte uneori, în amănunt, mecanismul reacţiilor de iniţiere, dar, fără îndoială, în acestă etapă a procesului se formează întotdeauna un atom sau un radical liber.

În afară de reacţiile înlănţuite cu mecanism radicalic discutate aici, sînt posibile, dar mult mai rare, şi reacţii înlănţuite ionice (v. „Polimerizarea alchenelor" şi „Alchilarea alcanilor cu alchene").

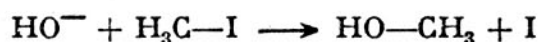
Reacţii heterolitice. Reactanţi nucleofili şi electrofili. Dacă prin R se reprezintă un radical organic, iar prin X şi Y atomi sau grupe monovalente ce pot fi legate de R (de ex. halogeni, OH, NH_2, H etc.), se pot formula două mecanisme diferite pentru reacţiile de substituţie:

$$Y{:} + R\,\vdots\!-X \longrightarrow Y-R + {:}X \qquad \text{(SN)}$$

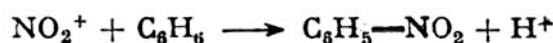
$$Y + R-\!\vdots X \longrightarrow Y-R + X \qquad \text{(SE)}$$

În prima dintre aceste reacţii, reactantul Y: posedă o pereche de electroni neparticipanţi, datorită cărora are afinitate pentru nucleul unui atom sărac în electroni. Dacă legătura R—X este astfel polarizată încît X este bogat în electroni iar R sărac în electroni, Y: formează o nouă legătură cu R, iar X se elimină cu toţi electronii săi. Reactantul Y: se numeşte un *reactant nucleofil*; reacţia aceasta este o *substituţie nucleofilă* (simbol SN). Cea de-a doua reacţie, în care Y are afinitate pentru o pereche de electroni şi este deci un *reactant electrofil*, se numeşte o *substituţie electrofilă* (simbol SE) (Lapworth, Robinson, Ingold, 1925—1933).

Ambele aceste tipuri de reacţii sînt frecvente printre reacţiile de substituţie avînd loc în soluţie. Substituţiile nucleofile sînt caracteristice pentru compuşii alifatici saturaţi. Ca exemplu, fie menţionată hidroliza alcalină a unui compus halogenat simplu, iodmetanul:


$$HO^- + H_3C-I \longrightarrow HO-CH_3 + I$$

Substituţiile electrofile sînt obişnuite în clasa compuşilor aromatici, de ex.:


$$NO_2^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5-NO_2 + H^+$$

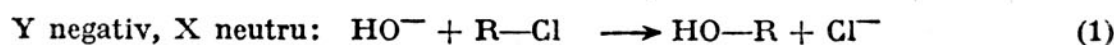
Mersul reacţiei după unul sau celălalt din aceste mecanisme depinde în primul rînd de natura reactantului organic R—X. În molecula iodmetanului, polarizarea legăturii C—I (cu C pozitiv şi I negativ; v. p. 51) creează un centru sărac în electroni, electrofil la C. Atomul C poate deci reacţiona cu un reactant nucleofil, cum este HO^-. În molecula benzenului se creează (printr-o deplasare de electroni după cum se va arăta în alt loc) un centru bogat în electroni, deci nucleofil, la un atom C; acesta reacţionează cu un reactant electrofil, cum este ionul pozitiv de nitroniu.

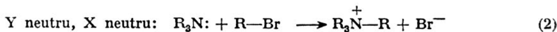
În locul termenilor nucleofil şi electrofil, mai generali, s-au utilizat, în epoca iniţială a teoriei electronice, şi termenii *anionoid* şi *cationoid*, din cauză

că reactanţii nucleofili sînt adesea anioni, iar cei electrofili cationi. Sarcina electrică nu este însă esenţială pentru caracterul nucleofil sau electrofil al unui reactant Y. Astfel, în afară de anioni ca HO^-, RO^- şi RS^- (în care R = H, alchil, aril sau acil), Hlg^-, NC^-, $HC{\equiv}C^-$, mai sînt reactanţi nucleofili moleculele neutre cu electroni neparticipanţi, ca R_2O, R_2S, R_3N, apoi moleculele cu duble legături C=C şi agenţii reducători care pot ceda electroni, ca Na sau Fe^{2+} (despre reactanţii electrofili v. p. 195).

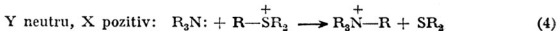
În reacţiile nucleofile, grupele deslocuite, X, sînt grupe capabile de a forma anioni, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, HSO_3^-, $C_6H_5SO_3^-$, CH_3COO^-, HO^- sau molecule cu electroni neparticipanţi (donoare de electroni; bazice), ca $:NH_2R$, $:NHR_2$, $:NR_3$, $:OH_2$, $:OHR$, $:OR_2$, $:SR_2$ etc.

În substituţia nucleofilă, reactantul Y poate fi negativ sau neutru (cu condiţia să aibă o pereche de electroni neparticipanţi), iar grupa deslocuibilă X poate să fie neutră sau pozitivă. Sînt deci posibile patru cazuri, ilustrate prin următoarele exemple:


Y negativ, X neutru: $HO^- + R{-}Cl \longrightarrow HO{-}R + Cl^-$ (1)


Y neutru, X neutru: $R_3N: + R{-}Br \longrightarrow R_3\overset{+}{N}{-}R + Br^-$ (2)

Y negativ, X pozitiv: $Br^- + R{-}\overset{+}{N}R_3 \longrightarrow Br{-}R + :NR_3$ (3)


Y neutru, X pozitiv: $R_3N: + R{-}\overset{+}{S}R_2 \longrightarrow R_3\overset{+}{N}{-}R + SR_2$ (4)

Aceste ecuaţii reprezintă: (1) hidroliza unei halogenuri de alchil; (2) formarea unei sări de amoniu, dintr-o amină şi o halogenură de alchil; (3) descompunerea termică a unei sări cuaternare de amoniu; (4) formarea unei sări cuaternare de amoniu, dintr-o amină terţiară şi o sare de sulfoniu.

Substituţia nucleofilă. Dualismul mecanismului de reacţie. Cercetarea cinetică a unui număr mare de reacţii de substituiţie nucleofilă a dus la concluzia că sînt posibile *două mecanisme diferite* ale acestor reacţii (C. K. Ingold, 1928). Ca exemplu vom considera reacţiile de hidroliză în soluţie bazică ale compuşilor halogenaţi, RX.

Vom considera întîi hidroliza în soluţie apoasă sau etanolic-apoasă a iodurii de metil, formulată mai sus (p. 184). Măsurătorile cinetice au arătat că viteza de reacţie este dependentă atît de concentraţia compusului halogenat, cît şi de concentraţia ionilor hidroxil. Reacţia este de ordinul I faţă de fiecare dintre reactanţi şi deci de ordinul II, în ansamblu:

$$v = k_2 [CH_3I][HO^-]$$

La hidroliza similară a clorurii de butil terţiar (formulată la p. 186), măsurătorile cinetice au arătat că viteza de reacţie este dependentă de concentraţia compusului halogenat, dar independentă de concentraţia ionilor hidroxil; reacţia este de ordinul I şi are loc cu aceeaşi viteză în soluţie bazică, neutră sau acidă. În această reacţie, ionul hidroxil nu ia deci parte la reacţia elementară, determinantă de viteză (v. p. 164). Expresia cinetică va fi deci:

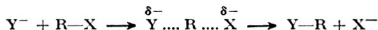
$$v = k_1 [(CH_3)_3CCl]$$

Reacţiile aparţinînd primului tip de mai sus sînt *substituţii nucleofile bimoleculare* (SN2):

$$Y:^- + R—X \longrightarrow Y—R + :X^- \qquad (SN2)$$

(Reactantul nucleofil Y^- şi grupa deplasată X^- sînt formulate, pentru mai multă claritate, sub formă de anioni, dar, după cele spuse mai sus, acest rol îl pot juca şi molecule neutre, de ex. R_3N:).

Forţa motoare a unei asemenea reacţii este afinitatea nucleofilă a reactantului Y pentru atomul de carbon electrofil din R. Energia de formare a legăturii noi, Y—C, ce ia naştere, este utilizată la ruperea legăturii C—X. În cursul reacţiei, orbitalul legăturii ce se desface se ocupă progresiv cu electronii reactantului nucleofil, aşa că nu există, în nici un moment, un orbital neocupat. Reacţiile de acest tip decurg prin mecanismul stării de tranziţie, descris înainte (p. 174; v. şi fig. 46, p. 181):



$$Y^- + R—X \longrightarrow \overset{\delta-}{Y} .... R .... \overset{\delta-}{X} \longrightarrow Y—R + X^-$$

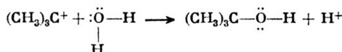
Cinetica este fireşte de ordinul II.

Al doilea tip de mecanism menţionat a fost numit o *substituţie nucleofilă unimoleculară* (SN1), fiindcă, în acest caz, la reacţia elementară determinantă de viteză participă numai unul dintre reactanţi. Cinetica este de ordinul I. Reacţia lentă, determinantă de viteză, este ionizarea reactantului organic RX. Ionul pozitiv R^+ format, numit *carbocation*, se combină apoi cu al doilea reactant Y, într-o reacţie rapidă, ce nu poate fi decelată prin măsurători cinetice:

$$\left.\begin{aligned} R—X &\xrightarrow{\text{încet}} R^+ + X^- \\ R^+ + :Y^- &\xrightarrow{\text{repede}} R—Y \end{aligned}\right\} \qquad (SN1)$$

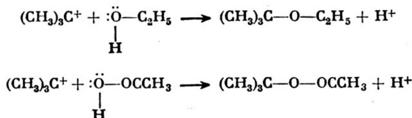
Se cunosc numeroase exemple de reacţii de ambele tipuri. Cînd R este un alchil primar (de ex. CH_3, C_2H_5), este favorizat mecanismul SN2, cînd R este un alchil terţiar, este favorizat mecanismul SN1. În majoritatea reacţiilor cu mecanism SN1, reactantul Y este însuşi dizolvantul. Asemenea reacţii se numesc *solvolize*, de ex.:

$$(CH_3)_3C—Cl \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$$



$$(CH_3)_3C^+ + :\ddot{O}(H)—H \longrightarrow (CH_3)_3C—\ddot{O}—H + H^+$$

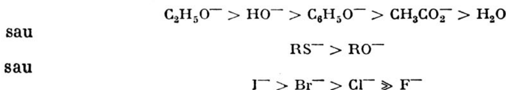
În mod similar, dacă în loc de apă dizolvantul este un alcool, se obţine ca produs de reacţie un eter (alcooliză); cu un acid carboxilic se obţine un ester (acidoliză):



Dirijarea reacţiei pe calea SN2 sau SN1 este hotărîtă, în primul rînd, de natura radicalului R, după cum se va arăta în alt loc (v. p. 429); mai influenţează alegerea mecanismului: natura reactantului Y, a grupei deplasate X şi a dizolvantului.

Mecanismul SN2. 1. Forţa motoare în reacţiile cu mecanism SN2 fiind *formarea* noii legături între reactantul nucleofil, Y, şi un atom C, viteza de reacţie depinde de *capacitatea nucleofilă* sau *nucleofilicitatea* lui Y.

Nucleofilicitatea variază, în general, paralel cu bazicitatea, de ex. în serii de compuşi similari, în ordinea următoare:



$$C_2H_5O^- > HO^- > C_6H_5O^- > CH_3CO_2^- > H_2O$$

sau

$$RS^- > RO^-$$

sau

$$I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$$

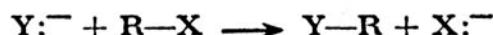
Nucleofilicitatea şi bazicitatea nu sînt însă proprietăţi identice ale reactanţilor. Astfel ionii de fenoxid, $C_6H_5O^-$, şi ionii de brom, Br^-, sînt aproximativ la fel de nucleofili, dar primul este mult mai bazic. De fapt nucleofilicitatea este afinitatea reactantului Y pentru carbon, iar bazicitatea, pentru hidrogen (v. şi p. 201). Afară de aceasta, nucleofilicitatea este o noţiune bazată pe consideraţii cinetice, iar bazicitatea pe consideraţii termodinamice.

Ionul HO^- fiind mult mai nucleofil decît H_2O, viteza unei reacţii cu mecanism SN2, decurgînd într-o soluţie apoasă de hidroxid alcalin, va fi proporţională cu concentraţia ionului HO^-, iar reacţia directă cu molecula H_2O va fi, în cazul acesta, neglijabilă.

2. Simultan cu formarea unei legături C—Y, se rupe o legătură C—X. Viteza de reacţie va fi cu atît mai mare cu cît energia de disociere a legăturii C—X este mai mică. După cum s-a arătat în alt loc (p. 140), energiile de disociere ale legăturilor C—X scad în ordinea:

$$C—F > C—Cl > C—Br > C—I$$

Pe de altă parte, viteza de reacţie va fi cu atît mai mare cu cît afinitatea pentru electroni a grupei X este mai mare. Pentru a facilita explicaţia ne vom imagina o reacţie cu mecanism SN2:



$$Y:^- + R—X \longrightarrow Y—R + X:^-$$

descompusă în două procese parţiale consecutive: ruperea legăturii R—X, determinată de energia de disociere a acestei legături:

$$R{-}X \longrightarrow R\cdot + X\cdot$$

şi transferul unui electron de la R· la X·:

$$X\cdot + e \longrightarrow X{:}^{-}$$

determinat de afinitatea pentru electroni (sau electronegativitatea) a grupei X. În seria halogenilor, afinitatea pentru electroni descreşte în ordinea F > Cl > Br > I. În acelaşi sens descresc şi energiile de legătură ale legăturilor C—X. Acest efect din urmă predomină însă. De aceea, în seria halogenurilor de alchil, vitezele reacţiilor cu mecanism SN2, efectuate în condiţii identice, cresc în ordinea:

$$RF < RCl < RBr < RI$$

Afinitatea pentru electroni variază mult cu natura atomului X; ea descreşte foarte mult în seria:

$$X = \text{halogen} > OH > NH_2$$

Se înţelege astfel pentru ce în reacţii cu mecanism SN2 halogenii se deslocuiesc uşor, grupa OH greu şi grupa NH_2 foarte greu. De fapt grupa OH nu se elimină niciodată ca ion HO^-. Eliminarea unei grupe OH are loc numai în mediu puternic acid în care, prin acceptarea unui proton, oxigenul capătă o sarcină pozitivă (ceea ce măreşte mult afinitatea sa pentru electroni) de ex.:

$$R{-}OH + HBr \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{O}(H){-}H + Br^-$$

$$Br^- + R{-}\overset{+}{O}(H){-}H \longrightarrow Br{-}R + H{-}O{-}H$$

Prin înlocuirea atomului H, de la grupa OH, cu radicalul unui acid tare (esterificare), ruperea legăturii C—O este, de asemenea, mult facilitată:

$$R{-}OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons R{-}O{-}SO_3H + H_2O$$

$$Y^- + R{-}O{-}SO_3H \longrightarrow Y{-}R + {}^-OSO_3H$$

Legătura C—N nu poate fi ruptă, în reacţii cu mecanism SN2, decît numai cînd poartă o sarcină pozitivă, cum este cazul în sărurile cuaternare de amoniu, R_4N^+ (v. „Degradarea sărurilor cuaternare de amoniu").

3. *Influenţa dizolvantului.* Schimbarea dizolvantului poate modifica mult viteza unei reacţii SN2. Un exemplu este formarea sărurilor cuaternare de amoniu, prin reacţie bimoleculară între o amină terţiară şi o halogenură de alchil:

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5I \longrightarrow (C_2H_5)_4N^+\,I^-$$

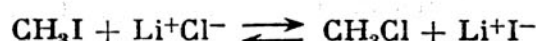
Viteza de reacţie variază în modul următor, în diverşi dizolvanţi:

Dizolvant :	Hexan	Benzen	Etanol	Acetonă	Alcool benzilic	Formamidă
k_2 (la 100°):	0,00018	0,0058	0,037	0,061	0,13	0,72
ε:	1,88	2,2	26	21	13	109

Viteza de reacție este de 30 de ori mai mare în benzen, de 200 ori mai mare în etanol și de 750 ori mai mare în alcool benzilic (N. A. Menșutkin, 1890) și de 4000 ori mai mare în formamidă, decît în hexan. După cum se vede, viteza de reacție crește paralel, dar nicidecum proporțional, cu constanta dielectrică, ε, a dizolvantului. Nu constanta dielectrică, ci puterea de solvatare a dizolvantului (v. p. 192) influențează viteza de reacție.

Dizolvantul accelerează sau încetinește reacția prin influența pe care o exercită asupra stării de tranziție (Hughes și Ingold). Se disting trei cazuri: *a.* în starea de tranziție apar sarcini ce nu existau în substanțele inițiale (exemplu: reacția lui Menșutkin); *b.* în starea de tranziție sînt în curs de dispariție sarcini (exemplu: reacția 3, p. 185); *c.* în starea de tranziție sarcina este difuzată între două centre diferite (exemplu: reacția SN2 formulată la p. 186). Un dizolvant cu putere de solvatare mare facilitează apariția de sarcini (accelerează reacțiile de tip *a*); inhibă dispariția de sarcini (întîrzie reacțiile de tip *b*) și inhibă dar slab difuzarea sarcinii între două centre (întîrzie slab reacțiile de tip *c*).

La următoarea reacție au fost observate variații enorme de viteză, în funcție de natura dizolvantului:

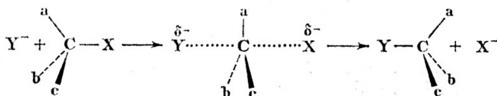


Dizolvant :	CH_3OH	H_2NCHO	CH_3NHCHO	$(CH_3)_2NCHO$	CH_3COCH_3	$(CH_3)_2NCOCH_3$
Viteză relativă :	1	12	45	$1{,}2 \cdot 10^6$	$1{,}6 \cdot 10^6$	$7{,}4 \cdot 10^6$

Deosebirea mare între primii trei dizolvanți și ultimii trei se datorește acțiunii diferite a celor două clase de dizolvanți în solvatarea anionilor Cl^- (v. mai departe p. 191).

4. *Efecte saline.* Adăugarea, în mediul de reacție, a unui electrolit tare (o sare neutră) produce o modificare a vitezei de reacție asemănătoare celei observate la folosirea dizolvanților cu putere de solvatare mare. Potrivit teoriei electroliților tari (Debye-Hückel) fiecare ion din soluție se înconjură cu o atmosferă de ioni de semn contrar. De aceea, reacțiile în care se creează sarcini noi sînt accelerate de electroliții tari (efecte saline sau efecte de tărie ionică). La fel accelerează electroliții tari și reacțiile cu mecanism SN1.

5. *Efecte sterice.* Conform teoriei stării de tranziție, într-o reacție cu mecanism SN2, reactantul Y^- atacă molecula abcC—X, prin fața tetraedrului încadrată de substituenții a, b, c, și opusă vîrfului X. În starea de tranziție, X și Y se află pe aceeași dreaptă și la distanțe aproximativ egale de C, iar cei trei substituenți a, b, c, sînt coplanari cu C:



În produsul de reacţie, Y—Cabc, configuraţia atomului de carbon este inversată în raport cu configuraţia moleculei iniţiale, abcC—X (inversie Walden).

În molecula iniţială şi în cea rezultată din reacţie, atomul de carbon central este hibridizat sp^3; în starea de tranziţie, acest atom este hibridizat temporar sp^2. Orbitalul p rămas nehibridizat este orientat cu cei doi lobi ai săi perpendicular pe planul celorlalţi trei orbitali şi se întrepătrunde cu cîte un orbital al grupei incidente şi al grupei deplasate (v. fig. 47).

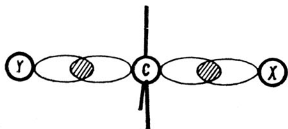


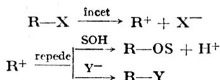
Fig. 47. Reprezentare, conform teoriei orbitalilor moleculari, a stării de tranziţie într-o reacţie de substituţie nucleofilă bimoleculară (SN2).

Un alt efect steric adesea întîlnit în reacţiile cu mecanism SN2, anume un efect de întîrziere a reacţiei, se produce atunci cînd substituenţii din vecinătatea centrului de reacţie, abc, sînt voluminoşi şi împiedică accesul liber al reactantului Y (împiedicare sterică). Ambele aceste efecte sterice vor fi discutate în vol. II.

Mecanismul SN1. Simpla constatare că o reacţie are cinetică de ordinul I nu constituie o dovadă suficientă că mecanismul ei este SN1. O reacţie bimoleculară între reactantul organic şi dizolvant ar avea de asemenea cinetică de ordinul I (reacţie pseudo-unimoleculară, p. 161). Sînt însă o serie de fapte ce nu pot fi explicate altfel decît printr-un mecanism de ionizare în etapa iniţială, lentă, determinantă de viteză, a reacţiei.

1. Trebuie menţionat întîi faptul că viteza de reacţie a solvolizelor cu mecanism SN1 este independentă de natura, adică de nucleofilicitatea, şi de concentraţia reactanţilor Y din soluţie. Astfel, viteza de reacţie a hidrolizei bromurii de *terţ*-butil nu variază cu concentraţia ionilor HO^- (fiind aceeaşi în soluţie bazică, neutră sau acidă). Viteza de reacţie depinde în schimb, după cum se va arăta mai departe, de natura dizolvantului.

Carbocationul R^+, extrem de reactiv, odată format, reacţionează cu orice moleculă nucleofilă cu care se ciocneşte, fireşte în primul rînd cu moleculele dizolvantului, prezente în concentraţie mai mare *(solvoliză)*, dar şi cu alţi reactanţi din soluţie, dacă aceştia sînt destul de nucleofili şi în concentraţie suficient de mare. O formulare generală a reacţiilor cu mecanism SN1 ar fi deci următoarea (în care dizolvantul SOH poate fi HOH, C_2H_5OH, CH_3COOH etc.):



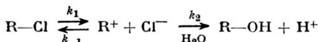
$$R{-}X \xrightarrow{\text{încet}} R^+ + X^-$$

$$R^+ \xrightarrow{\text{repede}} \begin{cases} \xrightarrow{SOH} R{-}OS + H^+ \\ \xrightarrow{Y^-} R{-}Y \end{cases}$$

Aşa de ex., în solvolizele SN1 efectuate în prezenţă de ioni de azidă, N_3^-, se obţin şi azide organice, $R{-}N_3$.

2. În reacţiile cu mecanism SN1, etapa lentă, determinantă de viteză, este ionizarea; reacţia următoare, de stabilizare a carbocationului R^+, fiind foarte rapidă, nu influenţează viteza de reacţie globală. Astfel, clorura de *tert*-butil, în soluţie de acid formic (un dizolvant cu mare putere de ionizare) conţinînd o clorură de metal alcalin cu clor radioactiv, schimbă clorul printr-o reacţie de ordinul I ($k_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1} la 15°). În acid formic conţinînd mici cantităţi de apă, clorura de *tert*-butil suferă solvoliză, cu cinetică de ordinul I. Viteza acestei reacţii ($k_1 = 3{,}7 \cdot 10^{-4}$, independentă de concentraţia apei) este practic egală cu viteza schimbului izotopic. În ambele cazuri, reacţia elementară a cărei viteză se măsoară este ionizarea compusului halogenat.

3. *Efect cinetic al legii maselor.* Conform teoriei mecanismului SN1, carbocationul R^+ format poate reacţiona cu orice reactant nucleofil din soluţie, deci şi cu ionul Cl^- rezultat din reacţia de ionizare. Se petrec deci trei reacţii diferite, dintre care una este unimoleculară (constanta de viteză k_1), iar celelalte două bimoleculare (k_{-1} şi k_2):



$$R{-}Cl \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+ + Cl^- \xrightarrow[H_2O]{k_2} R{-}OH + H^+$$

Pe măsură ce reacţia progresează, concentraţia ionului Cl^- din soluţie creşte şi reacţia de recombinare a acestui ion cu R^+ devine mai importantă. Este deci de prevăzut că reacţia se va încetini pe măsură ce avansează (viteza în fiecare moment, reprezentată prin ecuaţia diferenţială de mai jos, va scădea progresiv):

$$-\frac{d\,[RCl]}{dt} = \frac{k_1 k_2\,[RCl]}{k_2 + k_{-1}[Cl^-]}$$

Această prevedere a teoriei se verifică la hidroliza clorurii de difenilmetil, $(C_6H_5)_2CHCl$, în etanol-apă. O întîrziere a reacţiei, mai pronunţată încă, se produce la adăugarea unui electrolit cu ion comun, de ex. LiCl sau NaCl. (Ionizarea clorurii RCl este retrogradată de ionul comun Cl^-.) Adăugarea altor săruri, de ex. LiBr sau NaBr, produce dimpotrivă o creştere a vitezei de reacţie, printr-un efect salin normal. Efectul cinetic al legii maselor nu numai compensează, dar şi depăşeşte efectul salin.

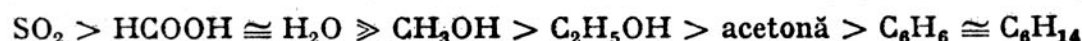
La hidroliza clorurii de *tert*-butil nu se observă efectul cinetic al legii maselor. Cationul $(CH_3)_3C^+$ este mult mai reactiv (mai puţin selectiv) decît cationul $(C_6H_5)_2CH^+$ (stabilizat prin conjugare) şi de aceea reacţionează mai repede cu H_2O decît cu Cl^-. Cu alte cuvinte, $k_{-1}[Cl^-] \ll k_2$, şi deci termenul drept de la numitorul ecuaţiei cinetice de mai sus este mic în raport cu k_2; în consecinţă această ecuaţie se reduce la ecuaţia cinetică simplă de ordinul I ($v = k_1\,[RCl]$).

4. *Influenţa dizolvantului.* Ruperea unei legături covalente necesită întotdeauna un consum de energie. S-a calculat pentru reacţia $CH_3Cl \rightarrow CH_3^+Cl^-$ un consum de cca. 220 kcal/mol, iar pentru reacţia $(CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_3C^+Cl^-$, cca. 150 kcal/mol. Aceste energii enorme presupun energii de activare de acelaşi ordin de mărime. Din acest motiv nu au loc reacţii cu mecanism SN1 în fază gazoasă. În soluţie, reacţiile de acest tip au loc la temperaturi joase şi cu energii de activare mici ($E = 20-25$ kcal/mol). Este evident că dizolvantul joacă un rol esenţial în reacţiile de solvoliză unimoleculară, intervenind direct în procesul de ionizare.

Dizolvanţii care favorizează solvolizele SN1 sînt în general dizolvanţi buni pentru electroliţi. După cum se ştie, cel mai bun dizolvant pentru electroliţi este apa. Energia de reţea în cristalele ionice este de obicei foarte mare. Pentru a separa în ioni gazoşi o cantitate de clorură de sodiu corespunzînd formulei NaCl (58,5 g) este necesară o energie de 181 kcal. Cu toate acestea, clorura de sodiu se dizolvă în apă cu un efect caloric practic neînsemnat. Aceasta înseamnă că energia consumată pentru a detaşa ioni Na^+ şi Cl^- din cristal este compensată aproape complet de energia degajată în interacţiunea

ionilor cu moleculele dizolvantului. Un factor important în acest proces este constanta dielectrică a dizolvantului. Conform legilor electrostaticii clasice, lucrul necesar pentru a separa două sarcini punctuale de semn contrar variază invers proporţional cu constanta dielectrică a mediului. Deşi ionii nu sînt chiar sarcini punctuale, lucrul pentru a separa doi ioni de semn contrar în apă (constantă dielectrică 80) este aproximativ 1/80 din lucrul consumat pentru acelaşi proces în vid.

O constantă dielectrică mare, favorizînd separarea ionilor, este o proprietate necesară, dar nu suficientă a unui bun dizolvant pentru săruri. Aşa de ex., acidul cianhidric, deşi are o constantă dielectrică foarte mare (116 la 20°), dizolvă numai puţin sărurile. Moleculele unui bun dizolvant pentru săruri au capacitatea de a lega ionii acestora prin forţe considerabile a căror natură nu este încă prea bine cunoscută. În general intervin aici atît forţe de natură electrostatică (forţe ioni-dipoli) cît şi forţe mecanic-cuantice (forţe de dispersie). Aceste interacţiuni se cuprind sub denumirea de *puterea de solvatare pentru ioni* a dizolvantului. Combinată cu o constantă dielectrică mare, această proprietate determină o *putere mare de ionizare* a dizolvantului, în reacţii cum este aceea ce stă la baza solvolizelor SN1 ($RX \rightarrow R^+X^-$). În consecinţă, dizolvanţii cu putere mare de solvatare favorizează (accelerează) reacţiile SN1. Din acest punct de vedere, principalii dizolvanţi pot fi orînduiţi în succesiunea următoare:



$$SO_2 > HCOOH \cong H_2O \gg CH_3OH > C_2H_5OH > \text{acetonă} > C_6H_6 \cong C_6H_{14}$$

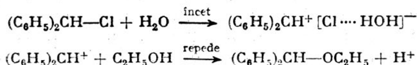
Este probabil că dizolvanţii cu cea mai mare putere de solvatare favorizează ionizarea (disocierea) reactanţilor organici, RX, solvatînd anionii, X^-, formaţi sau în curs de formare. *Dizolvanţii protici* (apa, alcoolii, acizii) solvatează anionii prin formare de legături de hidrogen. Putere mare de solvatare pentru anioni au însă şi unii *dizolvanţi aprotici*, cu molecule deficiente în electroni (SO_2). Cationii sînt solvataţi de molecule posedînd electroni neparticipanţi, cum sînt apa, alcoolii, eterii şi acizii. Aceştia acţionează deci atît asupra anionilor cît şi cationilor. O categorie de aşa-numiţi *dizolvanţi aprotici dipolari* (Miller şi Parker, 1961), printre care se numără acetona, nitrometanul, dimetilformamida şi dimetilsulfoxidul, se disting prin aceea că nu solvatează sau solvatează slab anionii, în timp ce solvatează cationii (v. şi p. 210).

Influenţa puterii de solvatare a unui dizolvant cu putere de ionizare mare, comparativ cu un dizolvant cu putere de ionizare mică, se poate vedea din variaţia vitezei unei reacţii SN1, în amestecul a doi dizolvanţi.

Hidroliza clorurii de terţ-butil în amestecuri etanol-apă (25°)

Procente H_2O în C_2H_5OH:	10	20	30	40	50	60
Constanta de viteză, k_1:	1,7	9,1	40	126	367	1300

Este interesant *studiul produşilor* în reacţii de acest fel. Alcooliza difenilclormetanului este o reacţie cu cinetică de ordinul I, a cărei viteză nu variază prin adăugare de baze ($C_2H_5O^-$); mecanismul de reacţie este deci SN1, iar produsul de reacţie este un eter $(C_6H_5)_2CHOC_2H_5$. Adaosul de apă (1—3%) produce o creştere sensibilă a vitezei de reacţie (comparativ cu viteza în etanol pur); produsul de reacţie rămîne însă acelaşi. Acţiunea accelerantă a apei se datoreşte puterii de solvatare mult mai mare a apei faţă de anion, decît a etanolului. Carbocationul difenilmetil, odată format, reacţionează neselectiv cu etanolul prezent în mare exces (L. P. Hammett, 1937):

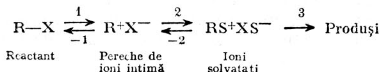


$$(C_6H_5)_2CH—Cl + H_2O \xrightarrow{\text{încet}} (C_6H_5)_2CH^+ [Cl \cdots HOH]^-$$

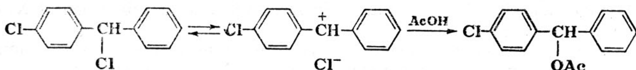
$$(C_6H_5)_2CH^+ + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{repede}} (C_6H_5)_2CH—OC_2H_5 + H^+$$

Comportarea aceasta a amestecurilor de etanol-apă este în contrazicere aparentă cu solvoliza clorurii de *terț*-butil în acid formic, unde, după cum s-a arătat (p. 191), variația concentrației apei nu schimbă viteza de reacție. Deosebirea se datorește faptului că acidul formic este un dizolvant cu putere de ionizare mare (egală sau puțin mai mare decît a apei); adăugarea de apă este fără efect. Etanolul are o putere de ionizare mică și aceasta este modificată mult prin varierea concentrației apei.

5. *Perechi de ioni în solvolizele* SN1. Studiul cinetic al efectelor saline în reacțiile solvolitice a dus la concluzia că etapa de ionizare decurge în (cel puțin) două etape consecutive. Prima etapă constă în transformarea covalenței R—X într-o electrovalență (reacția 1), cei doi ioni formați rămînînd alipiți prin atracție electrostatică („pereche de ioni intimă"), înconjurați de molecule de dizolvant („într-o cușcă de dizolvant"). În etapa următoare (2) ionii formează legături slabe cu moleculele dizolvantului, se solvatează (S = dizolvantul). Reacția cu dizolvantul (3) duce la produșii solvolizei (S. Winstein, 1951):



Important este faptul că ionii ce formează perechea de ioni intimă se pot recombina regenerînd reactantul inițial („revenire internă" sau „recombinare în cușca de dizolvant"). Reacția aceasta (—1) este distinctă de recombinarea ionilor solvatați (reacția —2, urmată de —1), observată în anumite reacții reversibile (de ex. în efectul de ion comun discutat mai sus) („revenire externă"). Revenirea internă se recunoaște în acele cazuri în care cationul R^+ suferă o modificare a structurii (transpoziție intramoleculară, v. acolo) sau a configurației (racemizare), înainte de a se recombina cu anionul. Astfel clorura de *p*-clordifenilmetil optic activă, în soluție de acid acetic, se racemizează de 30 de ori mai repede decît suferă acetoliză. Fără îndoială cationul (plan și deci optic inactiv) se combină mai repede cu ionul Cl^- pe cînd se află încă în perechea de ioni, decît cu acidul acetic:



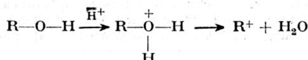
6. *Catalizatori electrofili*. Am văzut mai sus că mici adaosuri de apă pot accelera solvoliza unui compus halogenat în etanol, ca dizolvant, solvatînd anionul mai puternic decît dizolvantul. O acțiune similară, dar mai pronunțată, exercită ionii de argint, care au o afinitate deosebită pentru ionii de halogen:

$$R{-}Cl + Ag^+ \longrightarrow R^+ + AgCl\downarrow$$

$$R^+ + R'OH \longrightarrow R{-}O{-}R' + H^+$$

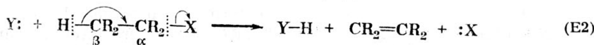
Acizii tari facilitează în mod similar detașarea grupei OH din alcooli (grupa OH neeliminîndu-se în mediu neutru sau bazic). Atunci cînd radicalul

hidrocarbonat al alcoolului poate da naştere unui carbocation stabil, reacţia ia cursul:

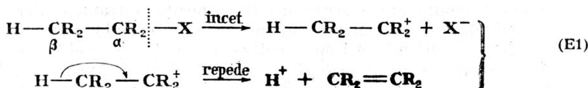


Unele halogenuri anorganice, deficiente în electroni la unul din atomii lor („catalizatori electrofili“ sau „acizi Lewis“), cum sînt clorura de aluminiu, fluorura de bor etc., dau naştere în mod similar unor carbocationi efemeri (sau unor perechi de ioni intime), în reacţiile lor cu halogenurile organice sau cu alcoolii. Aceşti catalizatori electrofili fiind sensibili faţă de apă, reacţiile de acest fel au loc numai în medii anhidre (exemple: sintezele de hidrocarburi aromatice şi de cetone, după Friedel-Crafts) (v. şi cap. „Carbocationi organici“).

Reacţii de eliminare. Reacţiile de substituţie nucleofilă, de tipul descris mai sus, sînt adesea însoţite de reacţii de eliminare, prin care iau naştere alchene. Aceasta sugerează un mecanism în parte comun. Studiul cinetic (Ingold şi Hughes) a dovedit că reacţiile de eliminare decurg, ca şi substituţiile, fie prin *mecanism bimolecular:*



(în care Y = RO^-, HO^-, AcO^-, R_3N, H_2O etc.; X = Hlg, R_2S^+, R_3N^+ etc.; iar R = alchil sau H), fie prin *mecanism unimolecular:*



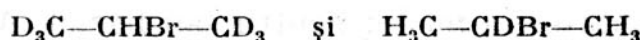
În *eliminarea bimoleculară* E2, un ion hidroxil sau un alt reactant bazic, Y, extrage un proton de la atomul C din poziţia β faţă de substituentul X, iar simultan se elimină X.

Cinetica reacţiei este de ordinul II. Important pentru acest mecanism este faptul că eliminarea protonului şi a ionului X^- decurg *sincron.*

Faptul acesta nu poate fi stabilit pe cale cinetică, căci dacă reactantul bazic Y ar extrage întîi protonul printr-o reacţie lentă determinantă de viteză şi apoi ar urma eliminarea rapidă a ionului X^-, cinetica ar fi aceeaşi. Sincronismul celor două eliminări a fost dovedit prin studiul următoarei reacţii de eliminare cu etoxid de sodiu în alcool „greu“, EtOD (C. R. Hauser, 1945):

Dacă s-ar elimina întîi protonul şi s-ar forma deci anionul intermediar $C_6H_5\bar{C}H—CH_2Br$, atunci bromura de feniletil neintrată în reacţie ar trebui să conţină o cantitate de $C_6H_5CHDCH_2Br$, provenită din reacţia anionului cu EtOD, ceea ce s-a dovedit că nu este cazul.

O altă verificare a mecanismului de eliminare bimoleculară (E2) a fost făcută prin măsurarea vitezei de reacţie la următorii doi izomeri izotopici (J. Shiner, 1952):



Mecanismul descris mai sus prevede că bromura de β-hexadeutero-izopropil va reacţiona mai încet în reacţia de eliminare decît bromura de α-deutero-izopropil, iar ambele bromuri vor reacţiona cu aceeaşi viteză în reacţia de substituţie (SN2). Experienţa arată într-adevăr că eliminarea E2 (cu EtONa) decurge de cca. 7 ori mai încet la bromura β-deuterată decît la cea α-deuterată şi la fel de repede la aceasta din urmă ca la $CH_3CHBrCH_3$.

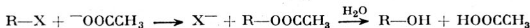
În *eliminarea unimoleculară* E1, reacţia elementară determinantă de viteză este aceeaşi ca în substituţia unimoleculară SN1, anume ionizarea. Carbocationul format poate apoi pierde de la C_β un proton pe care îl cedează, în reacţie rapidă, unei molecule a dizolvantului. Carbocationul poate reacţiona şi cu reactantul Y sau cu o moleculă a dizolvantului, la atomul de carbon cu sarcină pozitivă C_α , în care caz are loc o substituţie SN1. Caracteristică pentru reacţia E1, ca şi pentru SN1, este independenţa vitezei de reacţie faţă de concentraţia reactantului bazic Y. Reacţia are aceeaşi viteză în soluţie bazică, neutră sau acidă, întocmai ca reacţia SN1.

Hidroliza bromurii de octil secundar, $C_6H_{13}CHBrCH_3$ în etanol de 60%, la 100°, decurge cu cinetică de ordinul I, iar viteza de reacţie este de 33 ori mai mare decît a hidrolizei clorurii corespunzătoare, în aceleaşi condiţii. Raportul dintre octena şi octanolul ce se formează este însă practic acelaşi în ambele reacţii (0,19 şi 0,21). Vitezele de formare ale carbocationului R^+ variază deci mult cu natura grupei deslocuite X (Br sau Cl), compoziţia produsului este însă independentă de natura grupei X şi depinde numai de natura cationului cum este şi natural.

Structura grupei alchil, R din RX, determină mecanismul, E2 sau E1, al reacţiilor de eliminare la fel ca în cazul reacţiilor SN2 sau SN1. În general, proporţia de alchenă faţă de produsul de substituţie este cu atît mai mare cu cît alchena este mai stabilă. Se formează deci mai uşor alchenele substituite cu grupe alchil la atomii de carbon dublu legaţi (v. şi p. 433 şi 577).

Vom considera în sfîrşit influenţa reactantului Y. Acesta determină, în mare măsură, mecanismul unimolecular sau bimolecular al reacţiei, şi anume: reactanţii Y puternic bazici, în concentraţie mare, favorizează reacţiile bimoleculare, în timp ce reactanţii Y slab bazici şi dizolvanţii cu putere ionizantă mare, cum sînt apa, acidul formic şi SO_2 lichid, conduc la mecanismul unimolecular. Atunci cînd au loc reacţii E şi SN concomitente, raportul dintre ele, E/SN, este de obicei mult mai mare în cazul mecanismului bimolecular decît în cel unimolecular.

Ca exemplu fie menţionată iarăşi hidroliza bromurii de octil secundar, $C_6H_{13}CHBrCH_3$, ducînd la 2-octanol şi la octenă. În mediu puternic bazic (etoxid de sodiu, în etanol) reacţia are mecanism predominant bimolecular (41,7% SN2; 51,1% E2) dar concomitent şi unimolecular (6,5% SN1; 0,7% E1; total 100%); în mediu acid (etanol apos) reacţia are mecanism exclusiv unimolecular (90,3% SN1; 9,7% E1). După cum se vede, în mediu acid formarea de alchene este de numai cca. 10%, în timp ce ea atinge 51% în mediu bazic. Mediul acid este deci mai favorabil pentru obţinerea alcoolului. Un artificiu, adesea utilizat în practică pentru a obţine alcoolul, fără pierderi sub formă de alchenă, este de a reacţiona întîi halogenura de alchil cu ionul de acetat, obţinîndu-se un ester şi apoi de a hidroliza acest ester:



$$R{-}X + {}^{-}OOCCH_3 \longrightarrow X^- + R{-}OOCCH_3 \xrightarrow{H_2O} R{-}OH + HOOCCH_3$$

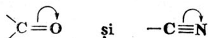
Explicaţia este următoarea: ionul de acetat fiind un reactant mai puţin bazic şi mai puţin nucleofil decît ionul hidroxil, reacţia adoptă mecanismul unimolecular.

Substituţii electrofile. Prin contrast cu reacţiile de substituţie nucleofilă, în reacţiile de substituţie electrofilă (simbol SE) grupa incidentă E este o grupă deficientă în electroni (acidă), adesea un ion pozitiv:

$$R{-}\vdots M + E^+ \longrightarrow R{-}E + M^+$$

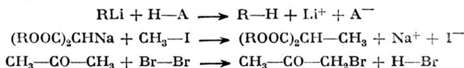
Reactanţii electrofili, E, sînt, în afară de proton, H^+ (cedat de un acid), ioni pozitivi de halogen, Cl^+, Br^+, I^+ (cedaţi de o moleculă de halogen sau de com-

puși halogenați, cu halogenul polarizat pozitiv), ioni pozitivi proveniți din acizi ca NO_2^+, RCO^+ (ioni de aciliu), carbocationi R^+ sau molecule organice cu polarizație pozitivă la un atom de carbon[1], molecule neutre deficiente în electroni, ca SO_3 și CO_2, sau posedînd grupe polarizate sau polarizabile cu carbon pozitiv:



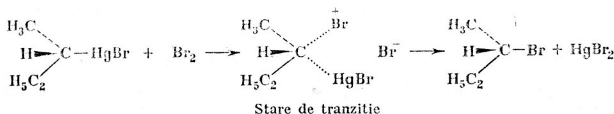
Printre reactanții electrofili se numără apoi toți agenții oxidanți, ca ionii de dicromat și permanganat, ozonul, ionii de metale tranziționale în stare de oxidare superioară, ca Fe^{3+} etc.

Grupa deslocuită în reacțiile SE este, în majoritatea cazurilor, un ion metalic, un proton, un halogen pozitiv, mai rar o grupă C=O sau N=N. Spre deosebire de reacțiile nucleofile, centrul de reacție este negativ (HA = un acid; R = rest alchil):



Reacțiile de substituție electrofilă, la carbonul saturat, despre care tratează prezentul capitol, deși cunoscute de mult, au fost mai puțin cercetate pînă în prezent din punct de vedere al mecanismului de reacție (principalii cercetători ai domeniului sînt: V. Grignard, W. Schlenk, H. Gilman, A. A. Morton, G. Wittig, K. Ziegler, C. R. Hauser, A. N. Nesmeianov, O. A. Reutov și D. J. Cram). Substituția electrofilă a compușilor aromatici este dimpotrivă o reacție mult studiată și bine cunoscută (v. acolo).

Prin analogie cu reacțiile de substituție nucleofilă la carbonul saturat, sînt posibile și printre reacțiile de substituție electrofilă două mecanisme diferite. Unul din ele, *mecanismul bimolecular*, SE2, comportă atacul unui reactant electrofil în același timp cu eliminarea grupei expulzate. Reacțiile de acest tip sînt relativ rare. Un exemplu este reacția bromurii de 2-butilmercur cu brom, ce duce la 2-brombutan:



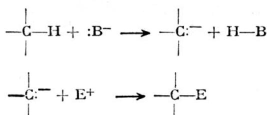
Stare de tranziție

Reacția aceasta decurge cu reținerea configurației sterice (dacă reactantul inițial este optic activ, produsul de reacție este de asemenea optic activ și are aceeași configurație ca el). Deosebirea față de reacțiile SN2, care decurg cu inversia configurației (p. 190), se datorește faptului că reactantul electrofil, E^+,

[1] Reacțiile în care se formează o legătură nouă C—C pot fi considerate fie ca electrofile, fie ca nucleofile, după cum ne referim la unul sau la celălalt din cei doi reactanți (v. de ex. reacția esterului malonic sodat cu iodura de metil, formulată mai departe).

atacă electronii legăturii C—M (atac prin faţă), în timp ce reactantul nucleofil, Y^-, atacă însuşi atomul C la care are loc deslocuirea (atac pe la spate). Trebuie remarcat că în unele reacţii SE2 (schimburi de hidrogen cu deuteriu) are loc reţinerea configuraţiei, inversie sau recemizare după modul cum dizolvantul participă la reacţie.

Mecanismul unimolecular, SE1, constă în formarea unui *carbanion*, prin cedarea unui proton, de către reactantul iniţial, unei baze; carbanionul reacţionează apoi cu reactantul electrofil propriu-zis:



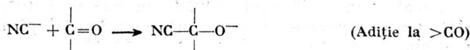
O substanţă capabilă a ceda un proton unei baze este un acid. Hidrocarburile sînt în general acizi extrem de slabi, totuşi aciditatea lor variază în limite foarte largi, după cum se va arăta mai departe (p. 212). În timp ce nu există, practic, baze suficient de tari pentru a transforma hidrocarburile saturate obişnuite în anioni, lucrul acesta este posibil la hidrocarburi nesaturate (cu hibridizare *sp* sau sp^2 la carbon) sau la hidrocarburi capabile de a forma anioni stabilizaţi prin conjugare aromatică. În sfîrşit, carbanionii pot fi mult stabilizaţi prin grupe atrăgătoare de electroni sau capabile de conjugare cu electronii neparticipanţi ai carbanionului, cum sînt NO_2, CO, SO_2, COOR etc.

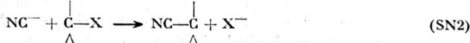
Ca şi în clasa reacţiilor de substituţie nucleofilă, dizolvanţii joacă un rol considerabil în substituţiile electrofile. Dizolvanţii prea acizi sînt fireşte improprii, deoarece cedează protoni carbanionilor sau se combină cu reactanţii organici (nucleofili). Dizolvanţii protici (de ex. alcoolii), mai puţin acizi, diminuează şi ei mult activitatea carbanionilor prin formare de legături de hidrogen cu ei. Uneori sînt de mare folos în reacţii SE dizolvanţii aprotici dipolari, ca dimetilsulfoxidul şi dimetilformamida, care sînt acizi foarte slabi şi totodată solvatează slab anionii (v. p. 192).

Reacţii de adiţie la duble legături. În concepţia clasică se admitea (fireşte fără dovezi experimentale) că reacţiile de adiţie la legăturile duble C=C, C=O etc. constau în fixarea *simultană* a doi atomi sau radicali ai reactantului, la atomii legăturii multiple (o „reacţie de patru centre“). Cercetarea cinetică şi stereochimică a reacţiilor de acest fel duce însă la concluzia că *adiţia se petrece în două etape consecutive*. Pe de altă parte, natura polară a reactanţilor şi a catalizatorilor dovedeşte caracterul heterolitic al acestor reacţii.

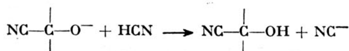
Adiţii la legătura C=O. Reacţiile de adiţie la grupa carbonil prezintă o mare analogie cu o substituţie nucleofilă bimoleculară. În ambele cazuri are loc, în prima etapă, un atac nucleofil al reactantului la carbon. Deslocuirea se limitează însă, în cazul adiţiei, la electronii π, iar grupa „deslocuită“ rămîne legată prin perechea de electroni σ. Un exemplu este adiţia acidului

cianhidric, HCN, la grupa CO a aldehidelor şi cetonelor. Reacţia este catalizată de ionul cian, NC^-:



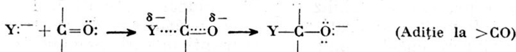


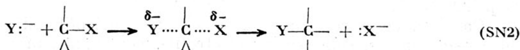
Ionul negativ, rezultat din adiţia iniţială, reacţionează apoi cu un proton din mediul de reacţie, cedat de ex. de HCN în exces, dînd cianhidrina:



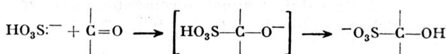
Cinetica este de ordinul II, etapa lentă, determinantă de viteză, fiind adiţia ionului NC^- la carbonil (A. Lapworth, 1903).

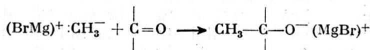
Atacul reactantului nucleofil NC^- la atomul de carbon al grupei CO este favorizat de deplasarea de electroni normală din legătura C=O (p. 52), prin care atomul C este pozitivat. Starea de tranziţie a reacţiei de adiţie la grupa carbonil este mult asemănătoare cu aceea a unei reacţii de substituţie nucleofilă bimoleculară:





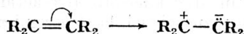
Majoritatea compuşilor care se adiţionează la grupa carbonil sînt reactanţi nucleofili, ca de ex. ionii de sulfit acid sau compuşii organo-metalici, care conţin sau cedează grupe alchil sub formă de carbanioni:





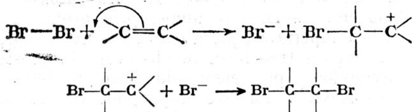
Adiţii la legătura C=C. Spre deosebire de dubla legătură C=O, dubla legătură C=C din alchene este atacată de reactanţii electrofili şi este insensibilă faţă de reactanţii nucleofili. Printre reactanţii electrofili obişnuiţi ai alchenelor se numără ozonul, acizii tari şi halogenii.

1. Mecanismul reacţiei de adiţie la dubla legătură C=C implică o deplasare de electroni:

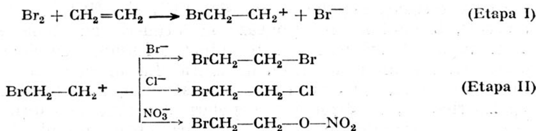


O asemenea deplasare are loc numai cînd electronii π ai dublei legături sînt solicitaţi de un reactant electrofil (deplasare E_d). Se pune întrebarea, pentru ce legătura dublă C=C este atît de puţin sensibilă faţă de reactanţii nucleofili care, în schimb, atacă uşor legătura C=O. Explicaţia rezidă fără îndoială în structura dublei legături C=C. În aceasta, atomii de carbon sînt protejaţi, împotriva atacului unui reactant nucleofil, prin norii de electroni π proeminenţi, caracteristici acestei legături (v. p. 70). În legătura C=O atomul de carbon este mult mai puţin protejat, din cauza deplasării E_s a electronilor π înspre atomul O (v. p. 52), ce lasă atomul C descoperit (v. „Combinaţii carbonilice α,β-nesaturate“).

2. Adiţia halogenilor la alchene în medii ionizante are loc după un mecanism heterolitic în doi timpi:

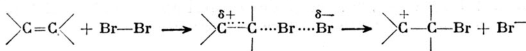


Se leagă întîi un atom de brom cu numai şase electroni, de unul din atomii de carbon ai dublei legături, iar cel de-al doilea atom de brom se desprinde sub formă de ion de brom negativ, obişnuit. În cea de-a doua etapă a reacţiei, ionul de brom se fixează la atomul de carbon pozitiv, care are un orbital neocupat. Apariţia, ca produs intermediar, a unui ion cu sarcină pozitivă la carbon, a fost pusă în evidenţă, în mod deosebit de clar, în reacţia dintre etenă şi brom, într-o soluţie apoasă care mai conţine şi alţi anioni, de ex. Cl^- sau NO_3^-. Se formează în acest caz, pe lîngă $BrCH_2-CH_2Br$ şi produşii de reacţie ai acestor ioni cu cationul intermediar (A. W. Francis, 1925):



Etapa a doua a reacţiei este deci analoagă etapei a doua a mecanismului reacţiei de substituţie nucleofilă unimoleculară (SN1).

Acest mecanism cere un dizolvant polar, căci starea de tranziţie şi produşii primului stadiu al reacţiei au sarcini ionice, în timp ce reactanţii sînt nepolari:



O stare de tranziţie de acest tip nu poate lua naştere decît într-un dizolvant capabil să solvateze ionii formaţi (apă, alcool).

3. Studiul stereochimic al reacţiei de adiţie heterolitică a halogenilor la duble legături etenice a arătat că formularea intermediarului cationic, cu sarcina pozitivă întreagă la un atom de carbon, este o reprezentare prea

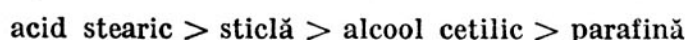
simplă a fenomenului. Sînt indicații sigure că electronii neparticipanți ai atomului de brom tind să completeze orbitalul vacant de la atomul de carbon vecin, dînd naștere unui „ion cu punte“:

(Despre „ionii de bromoniu“, de acest tip, v. vol. II, „Stereochimia II“).

4. *Adiții homolitice la legătura* C=C. În *fază gazoasă omogenă*, etena reacționează cu halogenii numai fotochimic, prin atomi și radicali liberi.

La întuneric și la temperatură joasă (sub cca. 300°), o asemenea reacție nu poate avea loc; singura transformare observată în aceste condiții este *o reacție heterogenă* avînd loc pe peretele vasului. Reacțiile de perete se recunosc, în general, prin aceea că viteza lor este proporțională cu raportul suprafață/volum al vasului de reacție și depinde mult de natura peretelui.

Așa de ex., dacă se acoperă peretele de sticlă al vasului de reacție cu straturi de substanțe ușor fuzibile, viteza de adiție a clorului la etenă descrește precum urmează:



acid stearic > sticlă > alcool cetilic > parafină

Viteza de reacție este de 17 ori mai mare pe suprafața de acid stearic (substanță polară), decît pe suprafața de parafină (nepolară). Aceasta din urmă probabil nu are nici o acțiune catalitică, reacția foarte lentă, observată, fiind probabil datorită sticlei, care acționează prin imperfecțiile stratului de parafină (R. G. Norrish, 1923).

În dizolvanți nepolari, cum sînt CCl_4 și $CHCl_3$, foarte bine purificați și uscați, bromul nu reacționează la întuneric cu etena, sau reacționează încet, după o lungă perioadă de inducție. Lumina accelerează reacția, ceea ce este semnul unui mecanism homolitic. La întuneric a fost observată și o reacție de perete, la fel ca în fază gazoasă, ceea ce confirmă mersul homolitic.

Lucrînd tot în dizolvanți nepolari, dar fără precauții speciale, deci în prezență de urme de apă sau de acizi tari, adiția bromului la alchene decurge repede și are probabil mecanism heterolitic. Din cauza polarității joase a dizolvantului, mersul reacției este însă complicat. Măsurătorile de viteză de reacție indică o cinetică de ordin superior și fracționar. La reacție participă asociații moleculare $(Br_2)_2$, iar în unele cazuri HBr are o acțiune catalitică specifică. În reacția de adiție a acidului clorhidric la alchene, cinetica este de ordinul I față de alchenă și de ordinul aproximativ III față de HCl, ceea ce iarăși indică asociații moleculare între reactanți.

5. CATALIZA OMOGENĂ PRIN ACIZI ȘI BAZE

Rolul important al catalizei, pentru mersul reacțiilor chimice, este cunoscut. Aici vom aminti că „un catalizator este o substanță care nu ia parte în mod vizibil la reacție. El se regăsește neschimbat după reacție. El nu apare

în ecuaţia chimică a reacţiei şi nici nu se află în vreun raport stoechiometric aparent cu substanţele care reacţionează. Catalizatorul nu poate accelera sau declanşa decît reacţii termodinamic posibile, adică reacţii spontane, decurgînd liber în sensul stabilirii unui echilibru, deci reacţii cu entalpie liberă negativă. În reacţiile reversibile, catalizatorul accelerează deopotrivă cele două reacţii antagoniste, aşa că echilibrul se stabileşte mai repede. Catalizatorul intervine chimic în mersul reacţiei. Unii catalizatori determină reacţii ce nu au loc în absenţa lor. De multe ori, catalizatori diferiţi provoacă reacţii diferite ale aceleiaşi substanţe".

Reacţiile catalitice ale compuşilor organici în mediu omogen lichid sînt, în marea lor majoritate, catalize prin acizi sau baze. Mult mai rare sînt reacţiile omogene catalizate de alte specii chimice, molecule sau ioni, fără proprietăţi acide sau bazice, dar cu acţiuni catalitice specifice (o reacţie de acest fel este de ex. „condensarea benzoinică", catalizată de ionul cian). Sînt alte două mari clase de reacţii catalitice importante pentru chimia organică: catalizele heterogene (v. p. 216) şi reacţiile enzimatice (v. vol. II). În timp ce reacţiile catalizate de acizi şi baze sînt într-o foarte mare măsură nespecifice, reacţiile enzimatice se caracterizează printr-o specificitate avansată; catalizele heterogene au un caracter intermediar.

Vom aminti întîi cîteva noţiuni şi definiţii, privind acizii şi bazele.

Teoria transferului de protoni. În teoria clasică a disociaţiei electrolitice, un acid se defineşte ca o specie chimică ce dă naştere, la dizolvare în apă, unui ion de hidrogen, H^+, iar o bază, ca o specie ce dă naştere, în acelaşi dizolvant, unui ion hidroxil, HO^-. În afară de faptul că această definiţie limitează fenomenul la soluţii apoase, ea este cu totul improprie pentru o reprezentare cantitativă a catalizei prin acizi şi baze. De altfel, ionii de hidrogen, adică protoni fără înveliş de electroni, deşi pot avea o viaţă trecătoare în stare gazoasă, nu pot exista liberi în soluţie apoasă (şi nici în alţi dizolvanţi) din cauza tendinţei lor extreme de a se combina cu moleculele apei, sub formă de ioni de hidroniu, H_3O^+ şi, în mod similar, cu moleculele multor altor dizolvanţi.

După J. N. Brönsted (1923) *un acid este o specie ce are tendinţa de a ceda un proton, iar o bază, o specie ce are tendinţa de a accepta un proton*, conform ecuaţiei:

$$\underset{\text{acid}}{AH} \rightleftarrows \underset{\text{bază}}{A^-} + H^+ \tag{1}$$

AH este numit *acidul conjugat* al bazei A^- şi invers. Ecuaţia 1 nu impune nici o restricţie în ceea ce priveşte sarcinile electrice ale acidului şi bazei. Semnul *minus* indică numai că A^- posedă o sarcină pozitivă mai puţin decît AH.

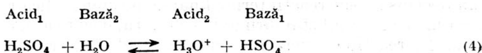
Ecuaţia 1 însă este o simplă schemă. Un acid nu poate ceda un proton decît unei baze. Să ne imaginăm o a doua pereche conjugată de acid şi bază:

$$BH \rightleftarrows B^- + H^+ \tag{2}$$

Combinînd 1 cu 2 se obţine ecuaţia unui proces ce poate avea loc în realitate:

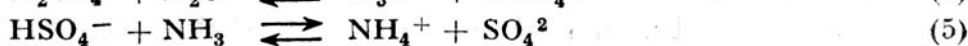
$$AH + B^- \rightleftarrows BH + A^- \tag{3}$$

Ecuația 3 este expresia generală a unui *transfer de protoni* sau o *reacție protolitică*. Următoarele ecuații exemplifică puține din infinitele posibilități:



$$\begin{array}{cccc} \text{Acid}_1 & \text{Bază}_2 & \text{Acid}_2 & \text{Bază}_1 \end{array}$$

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \quad (4)$$

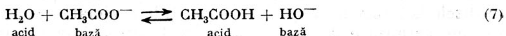


$$HSO_4^- + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + SO_4^{2} \quad (5)$$

$$NH_4^+ + HO^- \rightleftarrows H_2O + NH_3 \quad (6)$$

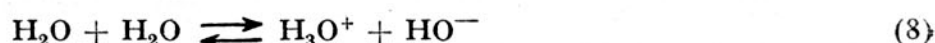
După cum se vede, calitatea de acid sau de bază nu depinde de sarcina ionică a speciei respective. Există *acizi fără sarcină* (H_2SO_4, CH_3COOH), *acizi anionici* (HSO_4^-) și *acizi cationici* (NH_4^+, H_3O^+), precum și *baze fără sarcină* (NH_3), *baze anionice* (HO^-, CH_3COO^-) și *baze cationice* ($H_2N-NH_3^+$). (Aceste clase de acizi și baze se deosebesc prin „tipul de sarcină".)

Cel mai utilizat dintre dizolvanți este apa. Apa este un dizolvant *amfoter*, căci poate funcționa ca o bază (v. ecuația 4) sau ca un acid, de ex.:



$$\underset{\text{acid}}{H_2O} + \underset{\text{bază}}{CH_3COO^-} \rightleftarrows \underset{\text{acid}}{CH_3COOH} + \underset{\text{bază}}{HO^-} \quad (7)$$

Apa curată conține în cantități foarte mici *ioni de hidroniu*, H_3O^+, și *ioni hidroxil*, HO^-, proveniți din *reacția de autoprotoliză a apei:*



$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \quad (8)$$

Echilibre protolitice. Ecuația 3 reprezintă un echilibru chimic; i se poate deci aplica legea maselor:

$$\frac{[A^-]\,[BH]}{[AH]\,[B^-]} = K \quad (9)$$

Constanta de echilibru K depinde de temperatură și de natura perechilor de acizi-baze considerate: AH, A^- și BH, B^-.

Expresia 9 este valabilă riguros numai dacă mărimile incluse în paranteze pătrate reprezintă activități. Dacă aceste mărimi reprezintă, ca în cele ce urmează, concentrații, atunci expresia 9 este cu atît mai puțin exactă cu cît soluția este mai concentrată, deoarece speciile dizolvate, mai ales ionii, exercită influențe reciproce, ce se amplifică la concentrații mari. Deviațiile de la legile termodinamice simple se exprimă de obicei sub formă de factori de corecție, numiți coeficienți de activitate, după cum se va arăta mai departe (p. 205).

De obicei, una din bazele din ecuațiile 3 și 9, de ex. B^-, este însuși dizolvantul. Dacă menținem dizolvantul constant și variem natura acidului AH dizolvat, K va avea o valoare cu atît mai mare cu cît echilibrul reprezentat prin ecuația 3 este deplasat mai spre dreapta, adică AH este un acid mai tare. K se numește *constanta de aciditate* a acidului AH în dizolvantul B^-.

Unul dintre dizolvanții cei mai utilizați este apa. De aceea vom examina întîi echilibrul protolitic al unui acid AH, în soluție apoasă:

$$AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \quad (10)$$

Aplicînd legea maselor se obține:

$$\frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[AH]\,[H_2O]} = K' \quad (11)$$

Cum soluţia este diluată, adică $[A^-]$, $[AH]$ şi $[H_3O^+]$ au valori foarte mici, concentraţia apei de la numitorul ecuaţiei 11 este o constantă (cca. 55,5 moli/l). De aceea ea se include în constanta de echilibru, obţinîndu-se:

$$\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = K_a \qquad (12)$$

Mărimea K_a este *constanta de aciditate* a acidului AH şi reprezintă o măsură a tăriei acidului AH, în soluţie apoasă.

Aplicînd legea maselor ecuaţiei 8, se obţine constanta de aciditate a apei:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ (la } 25°) \qquad (13)$$

După cum se vede, apa este un acid foarte slab. Incluzînd, din acelaşi motiv ca mai sus, concentraţia $[H_2O]$ în constantă, se obţine *constanta de autoprotoliză* sau *produsul ionic al apei:*

$$K_w = [H_3O^+]\,[HO^-] = K_a \cdot 55{,}5 = 1{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ (la } 25°) \qquad (14)$$

Din această expresie rezultă că, în apa pură, concentraţia ionilor de hidroniu, egală cu concentraţia ionilor hidroxil, este:

$$[H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{K_w} = 1{,}0 \cdot 10^{-7} \text{ (la } 25°) \qquad (15)$$

Aplicînd legea maselor la reacţia de protoliză a unei baze, de ex.:

$$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + HO^- \qquad (16)$$

se obţine *constanta de bazicitate* a acestei baze:

$$\frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = K_b \qquad (17)$$

Constanta K_b este o măsură a tăriei unei baze, în acelaşi mod ca mărimea K_a în cazul unui acid.

Unităţile uzuale ale constantelor de echilibru protolitic sînt moli/litru. Cele trei constante de echilibru, menţionate mai sus, sînt legate prin relaţia:

$$K_a \cdot K_b = K_w \qquad (18)$$

în care K_a şi K_b se referă la perechea acid-bază conjugată (de ex. baza NH_3 şi acidul NH_4^+).

Din motive de ordin practic, concentraţia ionilor de hidroniu (riguros vorbind, activitatea ionilor de hidroniu), în soluţie apoasă, se exprimă sub forma *exponentului de activitate*, definit de expresia:

$$pH = -\log\,[H_3O^+] \qquad (19)$$

În mod similar, constantele de aciditate şi de bazicitate se pot exprima sub formă de *exponenţi de aciditate* şi *exponenţi de bazicitate:*

$$pK_a = -\log K_a; \quad pK_b = -\log K_b \qquad (20)$$

Pentru un acid cu $K_a = 10^{-5}$, exponentul de aciditate este $pK_a = 5$. Cu cît acidul este mai tare, valoarea numerică pK_a este mai mică.

Introducînd valoarea lui K_w în ecuația 18 și logaritmînd se obține:

$$pK_a = 14 - pK_b \tag{21}$$

Cu ajutorul acestei ecuații este posibil să se exprime aciditatea sau bazicitatea unei substanțe într-o scară unică. Unui acid tare îi corespunde o bază conjugată slabă și invers. În tabela 21 sînt redate constantele și exponenții de aciditate pentru cîteva perechi de acizi-baze conjugate.

Tabela 21

Constante și exponenți de aciditate (în soluție apoasă, la 20°)

Acid	Bază conjugată	K_a	pK_a
HOOC—COOH	$HOOC—COO^-$	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	1,2
HCOOH	$HCOO^-$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	3,7
$HOOC—COO^-$	$^-OOC—COO^-$	$6{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,2
CH_3COOH	CH_3COO^-	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	4,75
NH_4^+	NH_3	$3{,}3 \cdot 10^{-10}$	9,5
$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	10,8
$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_2NH$	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	10,9
$(CH_3)_3NH^+$	$(CH_3)_3N$	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	10,9

Metode experimentale. Sînt trei metode mai importante pentru determinarea constantelor de aciditate și de bazicitate ale acizilor și bazelor.

a. Metoda conductibilității se poate aplica numai în cazul acizilor și bazelor, în soluții diluate ce nu conțin alți electroliți. Se determină *gradul de disociere*, α:

$$\alpha = \frac{\text{numărul de molecule disociate}}{\text{numărul total de molecule}} \tag{22}$$

ca raportul între conductibilitatea, Λ, a soluției la anumită concentrație, c, și conductibilitatea aceleiași soluții la diluție infinită Λ_∞:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \tag{23}$$

Concentrațiile diferitelor specii ce apar în ecuația 10 se pot nota astfel (în care c = moli/l):

$$[H_3O^+] = [A^-] = \alpha c, \quad \text{iar} \quad [AH] = (1 - \alpha)\, c \tag{24}$$

Introducînd aceste valori, în expresia legii maselor (ecuația 12) se obține o expresie numită *legea diluției* (W. Ostwald, 1888):

$$\frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)\, c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = K_a \tag{25}$$

mult folosită pentru determinarea constantelor de ionizare ale acizilor și bazelor.

b. Metoda electrometrică se bazează pe determinarea potențialului unui electrod cufundat în soluția cercetată, în raport cu un electrod normal de hidrogen, sau cu un electrod de calomel

cu potenţial cunoscut. Se determină astfel *pH*-ul soluţiei, din care se calculează apoi constanta de aciditate, pe baza următoarelor consideraţii. Dacă se scrie ecuaţia 12 în forma:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[AH]}{[A^-]} \quad \text{sau} \quad pH = pK_a - \log \frac{[AH]}{[A^-]} \tag{26}$$

este uşor de văzut că, în cursul neutralizării acidului cu o bază tare, în momentul cînd concentraţiile $[A^-]$ şi $[AH]$ sînt egale, vom avea:

$$pH = pK_a \tag{27}$$

Pentru a afla K_a este deci suficient să se măsoare *pH*-ul soluţiei neutralizate pe jumătate.

c. Metoda indicatorilor. Un indicator este un sistem conjugat acid-bază:

$$IH + H_2O \rightleftarrows I^- + H_3O^+ \tag{28}$$

în care acidul şi baza se deosebesc în mod caracteristic prin spectrele lor de absorbţie în vizibil sau în ultraviolet. Conform legii maselor se defineşte o *constantă a indicatorului:*

$$\frac{[I^-][H_3O^+]}{[IH]} = K_I \tag{29}$$

Dacă se adaugă într-o soluţie tampon, obţinută din acidul AH (a cărui constantă de aciditate trebuie determinată) şi o sare a sa, o cantitate atît de mică de indicator încît echilibrul protolitic al acidului să nu fie deplasat, se stabileşte un echilibru conform ecuaţiei 3 (în care BH şi B^- corespund celor două forme ale indicatorului, IH respectiv I^-). Combinînd ecuaţia 29 cu ecuaţia 12, care defineşte constanta de aciditate K_a a acidului AH, se obţine:

$$K_a = K_I \frac{[A^-][IH]}{[AH][I^-]} \tag{30}$$

Deoarece există o gamă largă de indicatori, cu constante, K_I, mult variate, se poate uşor alege, prin încercări succesive, un indicator cu K_I nu prea diferit de K_a. În acest caz, raportul $[IH]/[I^-]$ are valori nu prea diferite de unitate, aşa că acest raport poate fi măsurat exact cu ajutorul unui colorimetru sau spectrofotometru. Raportul $[A^-]/[AH]$ este (aproximativ) egal cu raportul de tamponare (adică raportul dintre cantitatea de acid şi de sare folosită la prepararea soluţiei tampon). Constanta indicatorului, K_I, fiind cunoscută, se poate determina K_a.

Activităţi şi coeficienţi de activitate. Constantele de aciditate, determinate pe bază de concentraţii, în modul arătat mai sus, pot servi pentru a stabili relaţii calitative utile. Pentru determinări cantitative este însă necesar să se folosească *activităţi*. Activitatea, a_i, a unei molecule sau a unui ion i, se defineşte ca produsul dintre concentraţia acestei molecule sau ion, c_i şi *coeficientul de activitate*, f_i:

$$a_i = f_i \cdot c_i \tag{31}$$

Coeficientul de activitate poate fi considerat ca un factor de corecţie cu care trebuie înmulţite concentraţiile spre a obţine mărimi (activităţi) ce pot fi folosite în diferite expresii termodinamice clasice, cum sînt legea acţiunii maselor sau ecuaţia forţei electromotoare a unei celule de concentraţie.

Folosind activităţi în loc de concentraţii se obţin constante de echilibru independente de dizolvant. Acestea se numesc *constante de aciditate termodinamice* şi se notează cu K_A. Pentru echilibrul protolitic:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \tag{32}$$

constanta de aciditate termodinamică este:

$$K_A = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+] f_{H^+} \cdot [A^-] f_{A^-}}{[HA] f_{HA}} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{f_{H^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}} \tag{33}$$

Pentru molecule fără sarcină, în soluții extrem de diluate, coeficienții de activitate tind către unitate, nu însă pentru ioni. Conform teoriei electroliților tari (P. Debye, E. Hückel, 1923), orice ion în soluție (indiferent dacă provine dintr-un electrolit tare sau slab) are tendința de a se înconjura cu o atmosferă de ioni de semn contrar. Aceștia modifică mobilitatea ionului (ceea ce influențează conductibilitatea soluției) și, de asemenea, modifică activitatea sa chimică, catalitică. Un efect similar produc electroliții străini, adăugați în soluție, de ex. în soluțiile tamponate *(efecte saline)*. Teoria electroliților tari indică metode pentru a lucra în condiții în care aceste efecte sînt controlate (la *tărie ionică constantă*) și pentru a evalua coeficienții de activitate (v. tratatele de electrochimie).

Funcții de aciditate h_0 și H_0. Teoria electroliților tari permite prevederea coeficienților de activitate numai pentru soluții diluate. Următoarea metodă simplă poate fi aplicată și în cazul unor soluții conținînd ioni de hidroniu (și alți ioni), în concentrație mare (în apă și în cîțiva alți dizolvanți) (L. P. Hammett, 1934). Dacă o asemenea soluție conține o bază B, fără sarcină, echilibrul disocierii acidului conjugat BH^+ este exprimat prin următoarea expresie termodinamică exactă:

$$K_{BH^+} = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]} \cdot \frac{f_B \cdot f_{H^+}}{f_{BH^+}} \tag{34}$$

Cum B și BH^+ se deosebesc numai printr-un proton, se poate presupune că raportul f_B/f_{BH^+} va fi independent de natura lui B. În această ipoteză se definește o cantitate h_0:

$$h_0 = K_{BH^+} \frac{[BH^+]}{[B]} = [H^+] \frac{f_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \tag{35}$$

care va fi independentă de natura lui B și de concentrația sa (dacă aceasta este foarte mică). Logaritmînd se obține *funcția de aciditate*, H_0:

$$H_0 = -\log h_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]} \tag{36}$$

Dacă B este un indicator, raportul $[BH^+]/[B]$ poate fi ușor măsurat colorimetric. Pe de altă parte pK_{BH^+} poate fi obținut prin măsurători obișnuite, la concentrații joase; se poate astfel determina funcția H_0 la diferite concentrații. Experiența a arătat că h_0, respectiv H_0 sînt efectiv independente de natura lui B și pot deci servi ca o măsură a acidității soluției. În soluție diluată, H_0 este egal cu *pH*. La concentrații mari, H_0 crește mult mai repede decît *pH* și este dependent de natura acidului. S-au determinat valori H_0 pentru o serie de acizi tari (H_2SO_4, HCl, HNO_3, $HClO_4$ și CCl_3COOH), la toate concentrațiile între 5 și 100%. Aceste valori se pot folosi aproximativ la fel cum se folosește scara de *pH* la concentrații mici. S-a dovedit, în multe cazuri, că puterea catalitică a acizilor concentrați se găsește într-o relație simplă față de funcția H_0.

Acizi tari. Acizi slabi. Se știe că unii acizi, printre care se numără acizii minerali obișnuiți ca HNO_3, HCl, H_2SO_4, HBr, acizii sulfonici, ca $C_6H_5SO_3H$ etc., sînt ionizați, în soluție apoasă, pînă la un grad foarte avansat. Astfel, gradul de disociere (aparent), determinat conductometric (100 α), al acidului clorhidric, în soluție 0,5 *n*, este 86%, iar în soluție 0,001 *n* este 99%. Alți acizi, printre care majoritatea acizilor organici, sînt însă puțin ionizați în soluție apoasă; de ex. acidul acetic, în soluție 0,1 *n*, numai 1,3%; în soluție 0,001 *n*, numai 12,4%.

Se vorbește curent de *acizi tari* și *acizi slabi*. Legea maselor se aplică numai în cazul celor din urmă. Acizii tari se comportă ca și cum ar fi complet ionizați în soluție apoasă, dar o parte din ionii lor sînt asociați, conform teoriei electroliților tari. În mod similar se disting baze tari (KOH, NaOH) și baze slabe (NH_3, NR_3) în soluție apoasă.

Teoria transferului de protoni dă de gîndit în ceea ce priveşte exceptarea acizilor tari de la prevederile legii maselor. Într-adevăr, după cum s-a mai spus, tendinţa unui acid de a se despărţi de protonul său nu depinde numai de natura sa, ci şi de natura dizolvantului, conform ecuaţiei 3. Ionizarea totală a anumitor acizi şi exceptarea lor de la prevederile legii maselor ar putea fi numai aparentă şi s-ar putea datora numai dizolvantului apă. Să considerăm doi acizi, cu constantele de ionizare $K_a = 10^2$ şi $K_a = 10^4$. În soluţie 0,1 n, primul conţine molecule neionizate în concentraţie de $10^{-4}\,n$ şi al doilea, de numai $10^{-6}\,n$. Ambele aceste concentraţii, deşi inegale, sînt sub limita metodelor analitice. Deşi cei doi acizi sînt de tărie diferită, ei apar la fel de tari în dizolvantul respectiv. Dizolvantul exercită un *efect de nivelare* asupra acizilor tari (A. Hantzsch).

În soluţie apoasă nu poate exista nici un acid mai tare decît ionul de hidroniu, H_3O^+. Echilibrele protolitice de tipul celor reprezentate prin ecuaţia 4 sînt complet deplasate spre dreapta, în cazul acizilor tari. În general, într-un dizolvant S, nu poate exista nici un acid mai tare decît acidul conjugat SH^+. De aceea, gradul de disociere al unui acid variază mult cu bazicitatea dizolvantului, după cum se arată în cele următoare.

Un efect nivelator similar al dizolvantului se observă şi la bazele tari. În soluţie apoasă nu poate exista nici o bază mai tare decît ionul HO^-. Dacă se introduc, în apă, baze mai tari decît acest ion, se produc reacţii protolitice, ale căror echilibre sînt mult (ecuaţia 37) sau practic complet (ecuaţia 38) deplasate spre dreapta. Singura bază prezentă este ionul HO^-:

$$CH_3O^- + H_2O \longrightarrow CH_3OH + HO^- \qquad (37)$$

$$NH_2^- + H_2O \longrightarrow NH_3 + HO^- \qquad (38)$$

Dizolvanţi neapoşi. În soluţie apoasă, echilibrele protolitice sînt limitate de constanta de autoprotoliză a apei, între două valori extreme, anume între $pH = 0$ şi 14. La $pH = 0$, concentraţia (activitatea) ionilor H_3O^+ este 1 mol/litru şi a ionilor HO^- este 10^{-14} moli/litru; la $pH = 14$, concentraţia ionilor H_3O^+ este 10^{-14} moli/litru, iar a ionilor HO^- este 1 mol/litru.

Se cunosc şi se utilizează şi alţi dizolvanţi, numiţi *dizolvanţi amfiprotici*, care, întocmai ca apa, au atît proprietăţi acide cît şi bazice. Avînd însă constante de autoprotoliză diferite de ale apei, domeniile de existenţă ale echilibrelor protolitice sînt altele. După cum se vede din următoarele date (şi din fig. 48), unii dizolvanţi amfiprotici sînt mai acizi, iar alţii mai bazici decît apa. (Următoarele constante de autoprotoliză sînt valabile pentru 25°, afară de amoniac —33° şi de acid sulfuric, +10°.)

Dizolvantul	*Echilibrul protolitic*	$pK_{auto.}$
NH_3	$[NH_2^-][NH_4^+] =$	22
C_2H_5OH	$[C_2H_5O^-][C_2H_5OH_2^+] =$	19
CH_3OH	$[CH_3O^-][CH_3OH_2^+] =$	16
H_2O	$[HO^-][H_3O^+] =$	14
$HCOOH$	$[HCOO^-][HCOOH_2^+] =$	6
H_2SO_4	$[HSO_4^-][HSO_4H_2^+] =$	3,2

După cum s-a mai spus, aşa-numitul „ion de hidrogen“, H^+, este, în soluţie apoasă, un ion de hidroniu, H_3O^+, în soluţie alcoolică, un ion de alcoxoniu, $C_2H_5OH_2^+$, în soluţie de amoniac lichid, un ion de amoniu, NH_4^+ etc. Toţi aceşti ioni sînt acizii conjugaţi ai dizolvanţilor respectivi funcţionînd ca baze şi se numesc *ioni de lioniu*. În mod similar, bazele conjugate ale dizolvanţilor (funcţionînd ca acizi) de ex. HO^- în H_2O, NH_2^- în NH_3, $C_2H_5O^-$ în C_2H_5OH, $CH_3CO_2^-$ în CH_3CO_2H etc. se numesc *ioni de liat*.

a. Dizolvanţi bazici. Amoniacul lichid fiind o bază mai puternică decît apa, acizii slabi (ionizaţi puţin) în apă, apar ca acizi tari (ionizaţi mult) în acest dizolvant. Astfel, acizii acetic, formic şi azotic, care sînt de tărie mult diferită în apă, apar la fel de tari în soluţie 0,1 *n* în amoniac, aciditatea lor fiind nivelată la limita superioară: activitatea catalitică a acestor acizi în

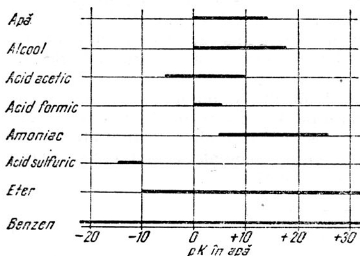


Fig. 48. Domeniile de existenţă ale echilibrelor protolitice în diferiţi dizolvanţi (după R. P. Bell).

NH_3 lichid, care depinde de concentraţia (activitatea) ionilor NH_4^+, este egală cu a acizilor clorhidric, iodhidric şi percloric, acizi care apar ca mult mai tari în soluţie apoasă. Din aceeaşi cauză, substanţe foarte slab acide, ca H_2O, sînt relativ puternic ionizate în amoniac lichid.

În timp ce în amoniac lichid tăria acizilor este plafonată de aciditatea ionului NH_4^+, pot exista în acest dizolvant baze mai tari decît ionul HO^- (v. fig. 48), tăria bazică fiind plafonată de ionul NH_2^-. Pe această proprietate se bazează utilizarea amoniacului lichid ca dizolvant în unele sinteze.

b. Dizolvanţi acizi. În dizolvanţii mai acizi decît apa, bazele (slabe) sînt ionizate mai puternic, iar acizii (tari) sînt dimpotrivă ionizaţi mai slab decît în apă.

Mult studiat ca dizolvant acid a fost *acidul acetic* (deşi constanta dielectrică mică, $\varepsilon = 6{,}3$, complică întrucîtva interpretarea măsurătorilor experimentale). Toate bazele mai tari (în apă) decît anilina (v. „Bazicitatea aminelor“) au curbe de titrare identice, ceea ce înseamnă că echilibrele sînt complet deplasate spre dreapta:

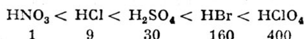
$$B + CH_3COOH \longrightarrow BH^+ + CH_3COO^- \qquad (39)$$

Aminele alifatice (mai bazice), dizolvate în acid acetic, sînt puternic ionizate. Substanţe foarte slab bazice în apă, ca ureea, oximele şi trifenilmetanolul, sînt baze de tărie măsurabilă în acid acetic. Pe acest fenomen se bazează o metodă analitică pentru titrarea bazelor prea slabe pentru a fi dozate în soluţie apoasă. Titrarea se efectuează în soluţie de acid acetic, cu o soluţie standard de acid percloric, în acelaşi dizolvant. Punctul final se observă potenţiometric sau cu un indicator adecvat (de ex. colorantul cristal-violet).

Acizii ionizează de asemenea în soluţie de acid acetic, dar echilibrul este deplasat spre stînga, comparativ cu echilibrul similar din soluţia apoasă:

$$HA + CH_3COOH \rightleftharpoons A^- + CH_3COOH_2^+ \quad (40)$$

Prin măsurători de conductibilitate şi de forţe electromotoare, în soluţie de acid acetic, s-au putut stabili următoarele acidităţi relative ale cîtorva acizi obişnuiţi (se indică tăria acidă relativă faţă de aceea a acidului azotic):



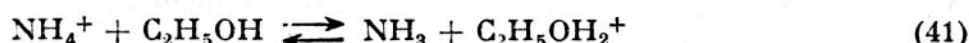
$$\begin{array}{ccccccccc} HNO_3 & < & HCl & < & H_2SO_4 & < & HBr & < & HClO_4 \\ 1 & & 9 & & 30 & & 160 & & 400 \end{array}$$

După cum se vede, toţi aceşti acizi, care apar de tărie egală în soluţie apoasă, se deosebesc în realitate mult în ceea ce priveşte tendinţa lor de a ceda protoni unei baze mai slabe decît apa (CH_3COOH).

Printre dizolvanţii acizi, *acidul sulfuric* se distinge prin puterea sa de solvatare a ionilor şi constanta sa dielectrică enorm de mare ($\varepsilon = 110$), proprietăţi care favorizează reacţiile ionice în acest dizolvant (v. reacţia de nitrare aromatică). Multe substanţe considerate de obicei ca acizi se comportă ca baze în acid sulfuric concentrat, acceptînd un proton cedat de dizolvant (v. exemple la paginile următoare).

c. Tăria relativă a acizilor şi bazelor în dizolvanţi diferiţi. Într-un anumit dizolvant, acizii se deosebesc prin tăria lor, putînd fi aranjaţi într-o serie în ordinea constantelor de aciditate, ca în tabela 21. Experienţa a arătat că acizii îşi păstrează locul într-o asemenea serie şi atunci cînd se schimbă dizolvantul; cu alte cuvinte, tăriile relative ale acizilor sînt independente de dizolvant. Această generalizare este valabilă numai pentru acizi cu acelaşi tip de sarcină (acizi fără sarcini, acizi cationici sau acizi anionici; v. p. 202).

Etanolul este o bază puţin mai tare decît apa (v. exponenţii de aciditate în tabela p. 212). Constanta de echilibru a reacţiei:



$$NH_4^+ + C_2H_5OH \rightleftharpoons NH_3 + C_2H_5OH_2^+ \quad (41)$$

este de cca. 6 ori mai mare decît a reacţiei analoage a ionului de amoniu în apă. Se poate conchide de aici că etanolul este un dizolvant de cca. 6 ori mai bazic decît apa, ceea ce coincide aproximativ cu măsurătorile efectuate prin alte metode.

Concluzia aceasta este valabilă numai atunci cînd în reacţia protolitică numărul sarcinilor nu variază, cum este cazul în reacţia de mai sus. Cînd însă în reacţia protolitică apar sau dispar sarcini, ca în următoarele exemple (SOH = un dizolvant amfiprotic):

$$RNH_2 + SOH \rightleftharpoons RNH_3^+ + SO^- \quad (42)$$

$$RCOOH + SOH \rightleftharpoons RCOO^- + SOH_2^+ \quad (43)$$

constanta dielectrică a dizolvantului influenţează mult echilibrul protolitic, şi anume în dizolvanţii cu constantă dielectrică mare echilibrul este deplasat în sensul în care se creează sarcini,

dimpotrivă în dizolvanţii cu constantă dielectrică mică, deplasarea are loc în sensul contrar. Astfel, în etanol ($\varepsilon = 26$, faţă de apă, $\varepsilon = 80$), constanta de ionizare a aminelor (ecuaţia 42; $SOH = C_2H_5OH$) este de cca. 10^4 ori mai mică decît în apă ($SOH = H_2O$). De asemenea, constanta de ionizare a acizilor carboxilici în etanol (ecuaţia 43; $SOH = C_2H_5OH$) este de cca. 10^5 ori mai mică decît în apă ($SOH = H_2O$). Acidul azotic care, în apă, este un acid tare, are în etanol o constantă de ionizare $K_a = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$, de acelaşi ordin de mărime ca a acidului formic în apă.

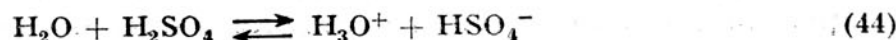
d. Dizolvanţi aprotici. O clasă de dizolvanţi, printre care se numără hidrocarburi ca benzenul şi hexanul sau compuşi halogenaţi ca diclormetanul (clorura de metilen) şi triclormetanul (cloroformul), nu pot nici accepta nici dona protoni. În asemenea *dizolvanţi aprotici* nu au loc ionizări şi nici reacţii protolitice, decît numai dacă soluţia conţine concomitent un acid şi o bază. Cum aceşti dizolvanţi au constante dielectrice mici, ionii de semn contrar ce iau astfel naştere rămîn alipiţi sub formă de perechi de ioni sau de asociaţii ionice mai complicate. Din cauza aceasta, studiul echilibrelor protolitice şi al cineticii reacţiilor ionice, în aceşti dizolvanţi, prezintă un caracter neobişnuit.

O menţiune specială merită *dizolvanţii aprotici dipolari*, numiţi astfel fiindcă posedă atomi de hidrogen atît de slab acizi încît nu pot forma legături de hidrogen (cu anionii), dar au constante dielectrice ($\varepsilon > 15$) şi momente electrice mari. Printre aceşti dizolvanţi se numără nitro-derivaţi (nitrometanul, nitrobenzenul; $\mu = 3{,}54$ şi $3{,}99$), cetone (acetona, $\mu = 2{,}72$), amide alchilate (dimetilformamida, dimetilacetamida; $\mu = 3{,}82$ şi $3{,}79$) şi sulfoxizi (dimetilsulfoxidul, $\mu = 4{,}3$). Dizolvanţii aprotici dipolari solvatează în general bine cationii (datorită electronilor neparticipanţi din moleculele lor), dar nu solvatează sau solvatează foarte slab anionii. Datorită acestei proprietăţi, multe reacţii catalizate de baze (reacţii SE) şi alte reacţii în care intervin anioni (reacţii SN) decurg cu viteză mult mai mare în dizolvanţii aprotici dipolari decît în dizolvanţi protici, de ex. în alcooli.

Baze foarte slabe, acizi foarte slabi. Studiul sistematic al acizilor şi bazelor a condus la descoperirea că numeroase substanţe, considerate înainte ca substanţe neutre, posedă foarte slabe proprietăţi bazice sau acide. Faptul acesta s-a dovedit de cea mai mare însemnătate pentru înţelegerea catalizei prin acizi şi baze.

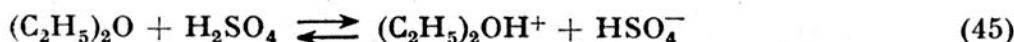
a. Crioscopie în acid sulfuric concentrat. În cercetarea bazelor foarte slabe au jucat un rol însemnat măsurătorile crioscopice în acid sulfuric concentrat (A. Hantzsch, 1907; L. P. Hammett, 1933; R. J. Gillespie, 1950). Punctul de topire al acidului sulfuric este 10,36°, iar constanta crioscopică (depresiunea punctului de topire produsă de un mol de substanţă dizolvată într-un kg de dizolvant) este de 6,12°. Factorul i sau factorul van't Hoff, rezultat dintr-o determinare crioscopică, este egal cu numărul de particule (ioni sau molecule) ce iau naştere în soluţie, dintr-un mol de substanţă dizolvată.

Un electrolit binar, $Na^+[HSO_4]^-$, dă un factor $i = 2$. Apa se comportă, în acid sulfuric, ca o bază tare, dînd un factor i aproximativ 2:



$$H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^- \qquad (44)$$

Prezintă, de asemenea, factori $i = 2$, în soluție de acid sulfuric: eterii, acetaldehida, cetonele (acetona, benzofenona, antrachinona), nitro-derivații aromatici, acizii sulfonici, sulfonele și acizii carboxilici (acetic, benzoic etc.):



$$(C_2H_5)_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows (C_2H_5)_2OH^+ + HSO_4^- \quad (45)$$

$$(C_6H_5)_2CO + H_2SO_4 \rightleftarrows (C_6H_5)_2COH^+ + HSO_4^- \quad (46)$$

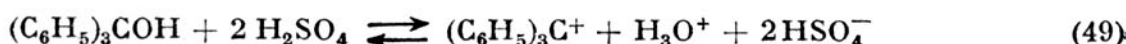
$$CH_3COOH + H_2SO_4 \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + HSO_4^- \quad (47)$$

Acidul dicloracetic (o bază mai slabă decît acidul acetic) are, în acid sulfuric, un factor i între 1 și 2; acidul tricloracetic, o bază și mai slabă, are factorul i apropiat de unitate.

Metanolul și etanolul prezintă factori $i = 3$, din cauza formării unui ester:

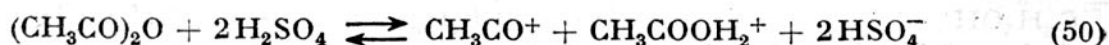
$$C_2H_5OH + 2H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5{-}O{-}SO_3H + H_3O^+ + HSO_4^- \quad (48)$$

iar la trifenilmetanol, factorul $i = 4$, datorită formării carbocationului trifenilmetil, stabil în soluție sulfurică:



$$(C_6H_5)_3COH + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \quad (49)$$

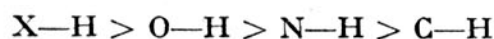
Un factor $i = 4$ prezintă și soluția anhidridei acetice, ceea ce confirmă apariția unui ion pozitiv de aciliu, a cărui existență explică rolul de catalizator al acidului sulfuric în reacțiile aceste anhidride:



$$(CH_3CO)_2O + 2H_2SO_4 \rightleftarrows CH_3CO^+ + CH_3COOH_2^+ + 2HSO_4^- \quad (50)$$

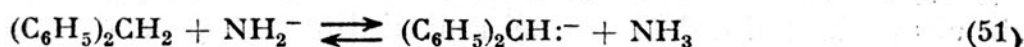
Se dizolvă, în sfîrșit, în acid sulfuric concentrat, cu $i = 2$, o serie de fenilalchene, printre care 1,1-difeniletena, antracenul etc. (v. „Cationi și anioni organici").

b. Aciditatea legăturii C—H *în hidrocarburi.* Este bine cunoscut că aciditatea (adică tendința de a ceda un proton unei baze) descrește mult în seria următoare, paralel cu electronegativitatea atomului de care este legat hidrogenul (X = un halogen):



$$X{-}H > O{-}H > N{-}H > C{-}H$$

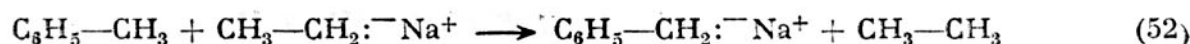
Hidrocarburile sînt substanțe practic neutre totuși, în condiții speciale, unele hidrocarburi pot ceda un proton unor baze destul de puternice, dînd naștere unor baze conjugate cu caracter de anioni *(carbanioni)* posedînd doi electroni neparticipanți și o sarcină negativă la carbon. Firește ionul HO^- nu este o bază suficient de tare pentru a da naștere unui carbanion în soluție apoasă, din cauza efectului de nivelare descris mai sus. Unele hidrocarburi sînt însă destul de acide în dizolvanți mai puțin acizi decît apa. De ex. în soluție de amoniac lichid, ionul de amidură (NH_2^-, provenit din $NaNH_2$ sau KNH_2) extrage un proton din difenilmetan (nu însă din toluen), pînă la stabilirea unui echilibru:



$$(C_6H_5)_2CH_2 + NH_2^- \rightleftarrows (C_6H_5)_2CH{:}^- + NH_3 \quad (51)$$

Chiar amoniacul este un dizolvant prea acid pentru unele hidrocarburi foarte slab acide (ale căror carbanioni sînt baze extrem de tari). Se utilizează

în acest caz dizolvanţi inerţi, de ex. eter uscat sau o hidrocarbură saturată. În reacţii de deslocuire cum este următoarea, toluenul este un acid mai tare decît etanul, aşa că echilibrul este practic complet deplasat spre dreapta:



$$C_6H_5—CH_3 + CH_3—CH_2:^-Na^+ \longrightarrow C_6H_5—CH_2:^-Na^+ + CH_3—CH_3 \qquad (52)$$

Reacţia de mai sus este o adevărată titrare a etil-sodiului cu toluen. Drept indicator serveşte chiar anionul benzil care este colorat (la fel şi alţi anioni, de ex. ai fenilmetanilor). S-a reuşit astfel să se determine constantele de aciditate aproximative ale hidrocarburilor (Wheland, 1932; McEwen, 1936). În tabela următoare (după Cram, 1963) sînt redaţi, pentru comparaţie, şi exponenţii de aciditate ai altor compuşi foarte slab acizi.

Exponenţi de aciditate ai unor acizi foarte slabi

	pK_a		pK_a		pK_a
$(O_2N)_2CH_2$	4	$C_6H_5—C \equiv CH$	21	$(C_6H_5)_2CH_2$	42
$O_2N—CH_3$	10	Inden	21	NH_3	42
H_2O	16	$(C_6H_5)_2NH$	23	Cicloheptatrienă	45
CH_3OH	16	$H_3C—SO_2—CH_3$	23	$C_6H_5—CH_3$	59
C_2H_5OH	17	$CH_3—COOC_2H_5$	24	$CH_2=CH—CH_3$	↓
Ciclopentadienă	17	Fluoren	31	C_6H_6	↓
$(CH_3)_3COH$	19	$C_6H_5—NH_2$	33	$H_2C=CH_2$	↓
$H_3C—CO—CH_3$	20	$(C_6H_5)_3CH$	40	$CH_3—CH_3$, CH_4	cca. 80

Cinetica reacţiilor catalizate de acizi şi baze. Viteza unei reacţii necatalizate A ⟶ B, avînd loc în soluţie diluată, este redată, după cum s-a arătat înainte (p. 158), de expresia:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad (53)$$

în care constanta de viteză k depinde numai de temperatură şi de natura dizolvantului. Cînd aceeaşi reacţie este catalizată de o substanţă X, viteza ei este:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_c[X][A] \qquad (54)$$

în care constanta de viteză, k_c, este numită *constanta catalitică* a substanţei X. Viteza de reacţie, în cazul acesta, mai depinde şi de concentraţia catalizatorului X.

După cum se vede, ecuaţia 54 este întru totul asemănătoare cu o ecuaţie de viteză de ordinul II, a unei reacţii dintre A şi X, deosebindu-se de o reacţie bimoleculară normală:

$$A + X \longrightarrow B + Y \qquad (55)$$

prin aceea că X se găseşte neschimbat după reacţie:

$$A + X \longrightarrow B + X \qquad (56)$$

Aşadar, concentraţia catalizatorului X rămîne constantă, în timpul reacţiei. Dacă se consideră o singură experienţă (în timpul căreia concentraţia [X] nu variază), reacţia apare de ordinul I, cu o constantă de viteză $k' = k_c[X]$. Constanta k_c se determină, deci, făcînd mai multe serii de măsurători în care se variază concentraţia [X]. Constanta k_c este o măsură a eficacităţii catalizatorului. Este uşor de văzut că aceste consideraţii pot fi extinse şi la reacţii de ordin superior.

Potrivit celor de mai sus, *un catalizator*, într-un sistem omogen, *este o substanţă care apare în ecuaţia de viteză fără a apărea în ecuaţia stoechiometrică* a reacţiei. (O definiţie mai generală a catalizatorului, într-o reacţie omogenă, ar fi o substanţă a cărei concentraţie apare în ecuaţia de viteză la o putere mai mare decît în ecuaţia stoechiometrică. Această definiţie include şi cazurile mai rare de autocataliză.) Din punct de vedere cinetic, o reacţie catalitică nu este decît un caz particular al unei reacţii bimoleculare obişnuite. Participarea catalizatorului la reacţie şi reapariţia lui printre produşii reacţiei este posibilă, fireşte, datorită faptului că procesele catalitice sînt compuse din succesiuni de reacţii (p. 164).

O lege fundamentală a catalizei, demonstrată termodinamic (van't Hoff, 1898), statuează că echilibrul chimic nu este deplasat de prezenţa unui catalizator (dacă acesta nu este prezent în cantităţi atît de mari încît să provoace o modificare a mediului de reacţie). De aici urmează că, în cazul unei reacţii reversibile $A \rightleftarrows B$, cu ecuaţiile de viteză:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [X][A] \quad \text{şi} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_{-1} [X][B] \qquad (57)$$

raportul k_1/k_{-1} (egal cu constanta de echilibru K) este independent de natura catalizatorului, deşi valorile k_1 şi k_{-1}, fiecare în parte, pot fi mult influenţate de catalizator. Pe de altă parte, dacă reacţia are loc şi în absenţa catalizatorului, raportul constantelor de viteză a reacţiilor necatalizate k_1^0/k_{-1}^0 are aceeaşi valoare ca în cazul reacţiei catalizate.

Primele cercetări ale unor reacţii catalitice, cum sînt hidrolizele de esteri şi inversia zaharozei (Arrhenius; Ostwald, după 1890) au arătat o corelaţie între viteza de reacţie şi tăria acidului folosit drept catalizator. În concordanţă cu teoria disociaţiei electrolitice, acţiunea catalitică a acizilor a fost atribuită exclusiv ionilor de hidrogen, iar în cazul catalizei prin baze, ionilor hidroxil din soluţie. Anionilor acizilor, respectiv cationilor bazelor catalizatoare, nu li se atribuia nici o activitate catalitică. Concentraţia ionilor hidrogen şi hidroxil se măsura, de obicei, prin metoda conductibilităţii. Curînd s-a observat însă că viteza de reacţie este numai în unele cazuri şi în unele condiţii funcţie liniară a concentraţiilor ionilor de hidrogen (adică a ionilor de hidroniu) sau a ionilor hidroxil, măsurate conductometric. În special în cazul acizilor tari, creşterea concentraţiei stoechiometrice a acidului produce întotdeauna o creştere mult mai mare a vitezei de reacţie decît a

„gradului de disociere", calculat din conductibilitatea soluţiei. S-a mai observat apoi că adăugarea de săruri neutre, adică de săruri ce nu sînt nici acide nici bazice şi nu au un ion comun cu acidul, modifică uneori mult viteza de reacţie (efecte saline).

Aceste devieri de la comportarea prevăzută de teoria clasică au mai multe cauze. În primul rînd, acizii tari folosiţi drept catalizatori nu ascultă de legea maselor. Devierile de acest fel se explică cantitativ prin teoria electroliţilor tari. Sărurile străine din soluţie influenţează acţiunea catalizatorului în două moduri diferite: prin deplasarea echilibrului protolitic al catalizatorului (efecte saline secundare) şi prin modificarea stării de tranziţie propriu-zise a reacţiei (efecte saline primare). Efectele saline se elimină, în lucrările cinetice, fie lucrînd la concentraţie salină joasă, fie, mai bine, lucrînd în soluţii de tărie ionică constantă.

Cea mai importantă cauză de neconcordanţă între teoria clasică şi experienţă a fost însă eliminată prin descoperirea că nu numai ionii H_3O^+ şi HO^- au acţiune catalitică, ci această proprietate o au toate speciile donoare şi acceptoare de protoni din soluţia respectivă, adică şi acidul neutru neionizat, precum şi anionii săi. Fiecare specie catalitică exercită o acţiune proporţională cu concentraţia sau, mai exact, cu activitatea sa (H. M. Dawson, 1913; J. N. Brönsted; K. J. Pedersen, 1923; T. M. Lowry, 1923). Tipul acesta de reacţie catalitică se numeşte *cataliză generală prin acizi şi baze.* Printre primele exemple cercetate se numără mutarotaţia glucozei, iodurarea acetonei, hidroliza esterilor etc. Cercetarea acestor reacţii a condus, după cum s-a mai spus, la necesitatea de a introduce o nouă teorie a acizilor şi bazelor.

Constanta de viteză totală, k, a unei catalize generale prin acizi şi baze, este redată printr-o expresie de forma:

$$k = k_0 + k_H[H_3O^+] + k_{OH}[HO^-] + k_a[AH] + k_b[A^-] \tag{58}$$

în care k_0 este constanta de viteză a hidrolizei produsă de dizolvant (de ex. apa); ceilalţi termeni reprezintă contribuţia fiecăreia din speciile catalitice prezente. Dacă AH este CH_3COOH şi A^- este CH_3COO^- (soluţie tampon), se poate vedea din ecuaţia de mai sus că viteza de reacţie va fi mare la *pH* scăzut şi la *pH* ridicat (unde apar acidul tare H_3O^+ şi baza tare HO^-) şi va prezenta un minim *(punct izocatalitic)* la un *pH* intermediar (unde singurele specii catalitice sînt acidul slab AH şi baza slabă A^-). Figura 49 reprezintă variaţia vitezei de reacţie în funcţie de *pH*, în reacţia de hidroliză a acetatului de etil cu o soluţie tampon acid acetic-acetat. Punctul minim al curbei se situează la $pH = 5{,}1$.

Nu întotdeauna curbele de viteză ale reacţiilor catalitice prezintă un minim marcat ca în fig. 49. O altă posibilitate este redată de curba III în fig. 50. Mărimea porţiunii orizontale a acestei curbe depinde de raportul dintre constantele de viteză k_H şi k_{OH}, faţă de k_a şi k_b.

Unele reacţii sînt catalizate numai de acizi, altele numai de baze. Curba I din fig. 50 reprezintă o *cataliză generală prin acizi* ($k_{OH} = 0$; $k_b' = 0$), iar curba II o *cataliză generală prin baze* ($k_H = 0$; $k_a = 0$). Din prima categorie fac parte reacţiile de hidroliză ale ortoesterilor; din cea de-a doua, halogenarea nitroalcanilor şi descompunerea catalitică a nitramidei ($O_2N—NH_2 \rightarrow N_2O + H_2O$)

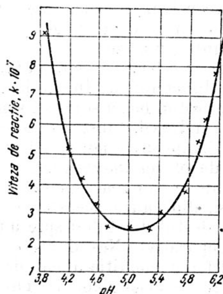


Fig. 49. Cataliza generală prin acizi şi baze. Relaţia între constanta de viteză, k, şi pH-ul mediului de reacţie, la hidroliza unui ester (după Dawson).

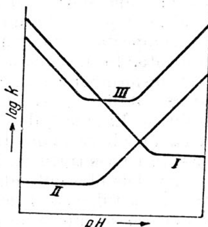


Fig. 50. Diferite tipuri de reacţii catalitice (reprezentate schematic): I. cataliză prin acizi; II. cataliză prin baze; III. cataliză generală prin acizi şi baze.

Se cunosc, în sfîrşit, şi aşa-numite *catalize specifice prin ioni de hidroniu* (de ex. inversia zaharozei, hidroliza esterului diazoacetic şi hidrolizele acetalilor) şi *catalize specifice prin ioni hidroxil* (de ex. depolimerizarea diacetonalcool ⟶ acetonă). Expresia cinetică a vitezei de reacţie se reduce, în cazul acestor reacţii, la ecuaţia 54. Este probabil că reacţiile de acest tip nu se deosebesc prin natura lor de catalizele generale prin acizi sau de catalizele generale prin baze, ci mai degrabă porţiunile orizontale ale curbelor I şi II (fig. 50) se situează la valori atît de joase ale vitezei de reacţie (k), încît aceasta nu mai poate fi măsurată.

Prin măsurarea vitezei unei reacţii, folosind diferiţi catalizatori acizi sau bazici (atît în soluţii apoase cît şi în alţi dizolvanţi), s-a găsit că viteza creşte cu cît catalizatorul este un acid sau o bază mai tare. Între constanta catalitică, k_c, şi constanta de aciditate, respectiv bazicitate, K, a acidului sau a bazei, există, după Brönsted, relaţia:

$$k_c = GK^a \qquad (59)$$

în care G şi a sînt constante caracteristice ale dizolvantului, reacţiei şi temperaturii studiate. G şi a sînt independente de natura acidului sau bazei (atît timp cît acestea nu diferă prea mult prin structură şi tip de sarcină). Dacă exponentul a ar fi egal cu unitatea, puterea catalitică ar varia direct proporţional cu tăria acidului sau a bazei. Experienţa a arătat că a are valori pozitive subunitare. Puterea catalitică creşte deci mai repede decît constanta de aciditate. Cu ajutorul ecuaţiei 59 se poate prevedea puterea unui catalizator, în majoritatea cazurilor, cu o precizie mai mare decît factorul 10.

Mecanismul catalizei omogene prin acizi şi baze. Cercetările cinetice menţionate mai sus şi altele similare au arătat că viteza reacţiilor catalitice este proporţională cu concentraţia fiecăreia din speciile catalitice prezente în soluţie. Catalizatorul participă deci la reacţie, la fel ca orice reactant (dar

reapare ca produs al uneia din reacţiile consecutive). De aici este numai un pas pînă la concluzia că acţiunea catalizatorului, în cataliza omogenă, se reduce la o reacţie protolitică cu unul dintre reactanţi (substrat).

În cataliza acidă, substratul funcţionează ca o bază, acceptînd un proton cedat de catalizator şi transformîndu-se în acidul conjugat. În cataliza bazică, substratul se comportă ca un acid, cedînd un proton bazei şi transformîndu-se în baza conjugată. În unele catalize prin ioni hidroxil, substratul adiţionează un ion HO^-, transformîndu-se într-un anion. Compuşii ce iau astfel naştere în reacţiile dintre catalizatori şi substrat sînt de obicei *intermediari reactivi* ai reacţiei catalitice. Ei suferă descompuneri rapide sau reacţionează cu dizolvantul sau cu un alt reactant din soluţie şi, din cauza aceasta, ei apar în soluţie numai în concentraţii mici şi nu sînt destul de stabili spre a putea fi izolaţi prin metodele obişnuite ale chimiei preparative. Nestabilitatea acestor intermediari ai reacţiilor catalitice este dealtfel o condiţie a catalizei. Constatarea că numeroase substanţe organice sînt fie acizi slabi, fie baze slabe, fie ambele, sprijină puternic această concepţie. Într-un mare număr de cazuri, structura intermediarilor reacţiilor catalitice a putut fi elucidată cu ajutorul teoriei electronice, bazată pe măsurători de viteză de reacţie şi uneori pe studii spectrale, crioscopice etc. Numeroase reacţii de acest fel vor fi descrise în partea specială a acestei cărţi.

Acizi Lewis. În 1923, G. N. Lewis a propus o teorie nouă, potrivit căreia o bază este definită ca o moleculă ce posedă o pereche de electroni neparticipanţi, iar un acid, ca o moleculă capabilă să accepte perechea de electroni neparticipanţi ai unei baze, dînd astfel naştere unei legături covalente. Reacţia dintre un acid şi o bază, neutralizarea, constă tocmai în formarea acestei legături covalente.

Noua teorie este prezentată, de multe ori, ca o generalizare a noţiunii de acid şi bază. În realitate, în timp ce termenul bază şi-a păstrat vechiul său înţeles, se atribuie cuvîntului acid un înţeles nou. Printre acizii caracteristici ai noii teorii se numără specii chimice cu un strat exterior deficient în electroni, ca de ex. BF_3, $AlCl_3$, SO_3 şi Ag^+, capabile de a forma legături covalente cu baze ca H_2O, R_2O, NR_3 etc. Pe de altă parte, acizii teoriei transferului de protoni nu se încadrează decît forţat în noua definiţie.

Pentru a justifica lărgirea sferei noţionale a cuvîntului acid, s-a arătat că acizii Lewis posedă multe din proprietăţile acizilor vechii definiţii, de ex. schimbă culoarea indicatorilor, îi neutralizează bazele şi posedă activitate catalitică de multe ori foarte puternică. Unele dintre reacţiile catalizate de acizii Lewis sînt deopotrivă catalizate de acizii obişnuiţi, în altele acizii Lewis prezintă o acţiune specifică (v. p. 330).

În ultimă instanţă, totul se reduce la o problemă de nomenclatură. Este probabil preferabil să se păstreze cuvintele acid şi bază, în sensul definit prin teoria transferului de protoni, folosindu-se şi termenul de *acid protic*, cînd este necesară o diferenţiere de un acid Lewis. Pentru aceştia din urmă este poate mai indicată denumirea de reactanţi sau catalizatori electrofili.

6. CATALIZA HETEROGENĂ

Se ştie de mult că pe suprafeţele de separaţie dintre faze se pot petrece reacţii chimice cu deosebită uşurinţă. Importanţă practică au aproape numai reacţiile în care reactanţii sînt gaze sau lichide, iar catalizatorii sînt substanţe solide. Asemenea reacţii de *cataliză heterogenă* stau la baza unor procedee ale marii industrii, cum sînt sinteza amoniacului, a acizilor sulfuric şi azotic,

a metanolului, apoi numeroase procedee de oxidare, hidrogenare și dehidrogenare, precum și cracarea catalitică a fracțiunilor de petrol. Procesele intime ce au loc pe suprafața catalizatorului constituie încă o importantă și grea problemă de cercetare.

Adsorbție fizică și chimică. Într-o reacție ce se petrece pe suprafața unui solid se disting trei etape consecutive: adsorbția moleculelor din faza gazoasă pe suprafața catalizatorului; reacția moleculelor în stare adsorbită; desorbția produșilor de reacție de pe suprafața catalizatorului, pentru a face loc unor molecule noi.

Se disting două tipuri de adsorbție: adsorbție prin forțe van der Waals și adsorbție prin legături chimice între adsorbant și moleculele gazului. Primul tip de adsorbție se petrece la temperatură joasă, nu mult peste punctul de fierbere al substanței adsorbite. Forțele ce intră în joc sînt de aceeași natură cu forțele dintre moleculele unui lichid. Echilibrul se stabilește momentan și procesul este reversibil; prin încălzire gazul se desoarbe. Adsorbția van der Waals este, în general, fără importanță directă pentru cataliză.

Dacă se încălzește progresiv, într-un vas închis, un adsorbant solid, încărcat pînă la echilibru cu un gaz adsorbit van der Waals, se observă întîi o scădere bruscă a cantității de gaz adsorbit, pînă la un minim, apoi o creștere lentă pînă la un maxim. Creșterea adsorbției cu temperatura arată că această nouă adsorbție necesită o energie de activare. Procesul acesta fiind de obicei lent, viteza de adsorbție poate fi măsurată și din aceasta se calculează energia de activare (procedîndu-se la fel ca în cazul unei reacții în fază omogenă). De aceea, fenomenul se numește *adsorbție activată* sau *chimiosorbție.*

Căldurile de adsorbție pot fi măsurate cu ajutorul unor calorimetre speciale. Căldurile de adsorbție van der Waals sînt mici, de același ordin de mărime cu căldurile de vaporizare (cca. 4 kcal/mol pentru diverse gaze ca O_2, CO și N_2, la —183°, pe Cr_2O_3); ele sînt nespecifice, adică nu variază decît puțin cu natura gazului și a adsorbantului. Căldurile de adsorbție activată, în general mult mai mari, variază dimpotrivă mult cu natura gazului și a adsorbantului (de ex. 8 kcal pentru N_2 și 50 kcal pentru O_2, la 0°, pe Cr_2O_3, în timp ce pe fer fin divizat, cum este un catalizator de fer pentru sinteza amoniacului, la —183°, căldura de adsorbție a oxigenului este de 120 kcal/mol). Mai menționăm căldurile de adsorbție activată a hidrogenului pe un catalizator de nichel redus (16 kcal/mol la 0°; 17,4 kcal/mol la 100—200°); a etenei pe același catalizator (12 kcal/mol între —110° și +20°), a apei pe Al_2O_3 (18 kcal/mol între 220 și 440°) și a etanolului pe ThO_2 (14 kcal/mol între 50 și 100°). Aceste călduri de adsorbție mari indică formarea unor legături chimice între moleculele substratului și atomii de la suprafața catalizatorului. Astfel, în exemplul citat mai sus al adsorbției oxigenului pe un catalizator de fer, căldura degajată, de 120 kcal/mol, este egală cu căldura de formare a 2FeO (ceea ce, în cazul acesta, nu este surprinzător, căci s-a putut dovedi o pătrundere a atomilor O în rețeaua cristalină a ferului, pînă la o adîncime de 6—7 atomi Fe). (În mod similar se dizolvă și H_2 în unii catalizatori, Pd, Ni; gazele dizolvate sînt fără importanță pentru cataliză.) În celălalt exemplu citat, al adsorbției oxigenului pe suprafața unui catalizator de Cr_2O_3, căldura degajată este

mai mare decît căldura reacţiei de oxidare $Cr_2O_3 \rightarrow CrO_3$ (36,4 kcal pe un mol O_2). De asemenea, căldura de adsorbţie a oxigenului pe cărbune activ, la 450°, este aproape dublul căldurii de formare a bioxidului de carbon din carbon solid (şi se apropie de căldura de formare, calculată, a bioxidului de carbon din carbon gazos şi O_2). Aceste rezultate se explică în mod simplu prin aceea că la formarea normală de CO_2, o parte din căldura degajată se consumă pentru ruperea legăturilor C—C din carbonul solid (v. p. 133), în timp ce la chimiosorbţie nu se rup legături în reţeaua adsorbantului solid şi se degajă deci întreaga sau cea mai mare parte din căldura de formare a legăturii dintre molecula de substrat şi atomii superficiali ai catalizatorului.

În adsorbţia hidrogenului pe un catalizator de nichel s-a constatat că la —250° nu se produce decît adsorbţie van der Waals. Peste —215° începe chimiosorbţia, ceea ce se poate verifica lucrîndu-se cu un amestec de H_2 şi D_2, care reacţionează (la —190°, repede) conform ecuaţiei:

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2\,HD$$

Suprafaţa activă a catalizatorului. Suprafaţa catalizatorului joacă un rol însemnat în fenomenul catalizei. Aşa de exemplu, activitatea catalitică a nichelului metalic, obţinut prin reducerea oxidului de nichel, depinde într-o mare măsură de fineţea particulelor sale. La un catalizator de nichel, de tipul folosit în industrie pentru hidrogenarea uleiurilor, particulele de metal au mărimi de 30—100 Å. Cum aceste particule nu s-ar putea filtra, ele se depun pe un suport de bioxid de siliciu coloid. Particulele de catalizator astfel obţinute, cu diametre de cca. 10 μ, au suprafeţe de 100—300 m^2/g, din care 25—100 m^2/g reprezintă suprafaţa nichelului. O particulă de catalizator conţine 10^9 cristale minuscule de nichel.

Se ştie de mult că nu numai mărimea suprafeţei, ci şi metoda prin care a fost obţinut catalizatorul, precum şi temperatura maximă la care a fost supus în cursul preparării sale şi vîrsta sa (sau mai exact timpul cît a funcţionat în reacţia catalitică), într-un cuvînt „preistoria" catalizatorului determină, într-o mare măsură, activitatea sa catalitică. Toate aceste fenomene au fost explicate prin ipoteza că suprafaţa catalizatorului nu este la fel de reactivă pe toată întinderea ei, ci activitatea catalizatorului este mai mare în anumite *centre active* ale sale sau chiar este limitată la acestea (J. B. Taylor). Printre faptele care sprijină această concepţie menţionăm măsurătorile căldurii de adsorbţie a gazelor pe metale, care indică valori mult mai mari pentru primele cantităţi de gaz adsorbite decît pentru cele adsorbite ulterior, cînd suprafaţa este parţial acoperită. O dovadă mai directă a fost obţinută, printr-un procedeu propus de S. S. Roginski. S-a adsorbit pe un catalizator de sinteză a amoniacului (catalizator de fer, cu promotor de Al_2O_3, ZnO şi SiO_2) întîi o cantitate limitată de ^{14}CO şi ulterior ^{12}CO pînă la saturare. Oxidul de carbon adsorbit a fost apoi desorbit în mai multe etape, prin ridicarea progresivă a temperaturii, iar fiecare fracţiune desorbită a fost analizată. S-a găsit că gazul adsorbit la sfîrşit se desoarbe mai întîi, de unde rezultă că gazul adsorbit întîi este fixat prin legături mai strînse. Rezultate similare s-au obţinut cu $^{14}N_2$ şi $^{15}N_2$, pe acelaşi catalizator şi cu H_2 şi D_2 pe cărbune.

Aşa-numitele „otrăvuri“ de catalizatori nu sînt altceva decît substanţe care se adsorb mai tare decît moleculele reactantului şi deci se desorb mai greu, respectiv nu pot fi deslocuite de pe suprafaţa catalizatorului de moleculele reactantului. După cum se ştie, catalizatorii metalici, folosiţi în reacţiile de hidrogenare, sînt otrăviţi de compuşi ai sulfului, arsenului, mercurului etc., adică de substanţe care au afinitate mare pentru metalele respective. Din faptul că uneori ajung cantităţi foarte mici de asemenea otrăvuri pentru a inactiva un catalizator, s-a tras concluzia că, în multe catalize, numai o mică porţiune din suprafaţa catalizatorului este ocupată de moleculele otrăvii şi această porţiune este tocmai aceea cu maximum de activitate catalitică.

Despre natura centrelor active de pe suprafaţa catalizatorilor s-au emis diferite ipoteze. Aceste centre pot fi muchii şi vîrfuri proeminente ale cristalitelor, compuse din puţini atomi, creste, sau dimpotrivă adîncituri ale suprafeţei, fisuri, pori sau diverse defecte ale reţelei. Mici adaosuri de substanţe solide străine, aşa-numiţii *promotori*, măresc uneori mult activitatea catalizatorilor. Se presupune că promotorii măresc numărul centrelor active, prin crearea de neregularităţi în reţeaua cristalină.

Interesante sînt relaţiile strînse ce există între activitatea catalitică şi proprietăţile de semiconductori ale multor oxizi (ZnO, Cu_2O, Fe_3O_4) şi ale altor compuşi. Particulele chimiosorbite pe suprafaţa catalizatorilor se comportă ca nişte microdefecte ale reţelei semiconductorului (F. F. Volkenstein). În unii catalizatori oxidici, cu caracter de semiconductori, ionii metalici pot migra în cursul unei chimiosorbţii, din interiorul reţelei cristaline, în stratul exterior de ioni de oxigen (A. N. Frumkin).

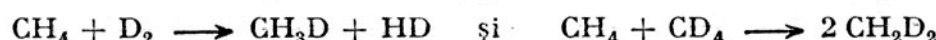
Reacţiile chimice pe suprafaţa catalizatorului. Reacţiile chimice, în cataliza heterogenă, se petrec în stratul unimolecular, chimiosorbit pe suprafaţa catalizatorului (I. Langmuir). Forţele ce intră în joc în aceste reacţii nu sînt altele decît cele cunoscute din studiul reacţiilor între molecule şi ioni: atracţii electrostatice între particule de semn contrar şi formarea de legături covalente. Ultimele sînt probabil cele mai importante. Posibilităţile variază fireşte la nesfîrşit, după natura catalizatorilor şi a substraturilor.

Suprafeţele metalelor se comportă în chimiosorbţie ca şi cum ar avea valenţe libere, adică orbitali neocupaţi sau incomplet ocupaţi la atomii exteriori. Catalizatorii oxidici prezintă spre exterior straturi de ioni. Forţele ce emană de la atomii sau ionii superficiali sînt considerabile; ele pot determina transformări adînci în moleculele substratului. Cum însă aceste transformări se petrec într-un strat subţire pe o suprafaţă limitată, ele cuprind, în unitatea de timp, numai un număr mic de molecule; de aceea ele sînt greu de cercetat.

S-a remarcat că cea mai mare activitate catalitică în reacţiile de hidrogenare şi dehidrogenare o posedă metalele tranziţionale (Fe, Co, Ni, Pd, Pt). Acestea conţin orbitali *d* incomplet ocupaţi cu electroni. Este foarte probabil că electronii acestor orbitali *d* formează, cu atomi sau cu molecule ale substratului, legături covalente sau coordinative de acelaşi fel ca acelea ce apar în complecşii cunoscuţi ai metalelor tranziţionale (legături prin donare şi acceptare de electroni).

Se disting două tipuri de chimiosorbţie pe suprafeţe metalice: *chimiosorbţie moleculară* (a moleculelor ca atare, O_2, N_2, CO, C_2H_4, C_2H_2 etc.) şi *chimiosorbţie disociantă*. Molecula H_2 este chimiosorbită de metale ca Ni şi Pt, sub formă de atomi liberi. Aceasta arată cît de puternice sînt forţele ce intervin în chimiosorbţie. O disociere de acelaşi tip se produce şi în cazul altor molecule. S-a arătat că diferite gaze ca H_2, N_2, CO, CH_4, C_2H_4 şi C_2H_2, chimiosorbite pe metale ca Ni, Ru, Pt, Fe şi Os, sînt capabile să iniţieze polimerizarea metacrilatului de metil în suspensie apoasă. Aceasta dovedeşte prezenţa unor atomi sau radicali liberi pe suprafaţa metalelor (G. Parravano, 1953).

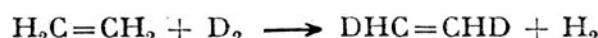
Trecînd un amestec de metan cu deuteriu sau cu tetradeutero-metan, peste un catalizator de Ni, la 150°, se produc schimburi izotopice:



$$CH_4 + D_2 \longrightarrow CH_3D + HD \quad \text{şi} \quad CH_4 + CD_4 \longrightarrow 2\,CH_2D_2$$

Singura explicaţie este că metanul se chimiosoarbe disociind, sub formă de CH_3 şi H. Aceşti atomi şi radicali liberi îşi pot schimba locul pe suprafaţa catalizatorului, înainte de a se recombina, la desorbire.

Etena, $H_2C{=}CH_2$, tratată cu hidrogen sau cu deuteriu, în prezenţa unui catalizator metalic, suferă atît schimbul atomilor de hidrogen cît şi adiţie, dînd etan:



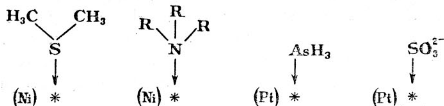
$$H_2C{=}CH_2 + D_2 \longrightarrow DHC{=}CHD + H_2$$

$$H_2C{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow H_3C{-}CH_3$$

În prima reacţie se produce probabil chimiosorbţie disociantă (I), în cea de-a doua, chimiosorbţie moleculară (II), prin participarea electronilor π ai dublei legături (steluţa reprezintă legătura cu un atom de pe suprafaţa catalizatorului, de ex. Ni):

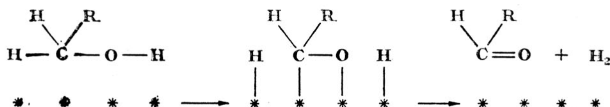
Hidrogenările triplelor legături şi ale anumitor sisteme ciclice conţinînd duble legături sînt stereospecifice, adică dau naştere numai unuia din cei doi izomeri *cis-trans* posibili. Interpretarea cea mai plauzibilă este aceea că molecula este chimiosorbită pe catalizatori, într-o anumită poziţie, aşa că atomii de hidrogen (chimiosorbiţi şi ei sau nu) nu au acces decît dintr-o singură direcţie. Se consideră (Mc Quillin, 1963) că chimiosorbţia olefinelor este similară cu formarea complecşilor π cu metale tranziţionale (p. 253 şi 659).

Moleculele cu electroni neparticipanţi (electroni *p*), care formează uşor legături coordinative cu ionii metalelor tranziţionale, se chimiosorb pe suprafeţele acestor metale prin legături similare, deosebit de stabile:

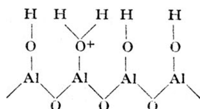


Formarea acestor compuşi chimiosorbiţi explică pentru ce mulţi compuşi ai elementelor donoare de electroni, de ex. S, Se, N, P şi As, sînt otrăvuri pentru catalizatori. În stările de oxidare superioare, în care nu mai posedă electroni neparticipanţi, compuşii aceloraşi elemente nu sînt otrăvuri pentru catalizatori (ionii de sulfit otrăvesc, ionii de sulfat nu otrăvesc catalizatorii metalici).

Afinitatea mare pentru electroni a metalelor explică activitatea lor în reacţiile de hidrogenare-dehidrogenare. Dehidrogenarea unui alcool pe o suprafaţă metalică (Fe, Cu, Ni) decurge probabil după schema:

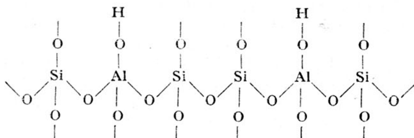


Cu totul altfel se comportă alcoolii faţă de catalizatorii de felul oxidului de aluminiu. Aceştia conţin la suprafaţă grupe OH (provenite din hidroxidul iniţial) şi pot fixa protoni în acelaşi mod ca în H_3O^+:



Aceşti catalizatori se comportă ca nişte acizi tari macromoleculari, capabili să cedeze protoni şi să producă eliminarea de apă din alcooli, cu formare de alchene sau de eteri (p. 248).

Pentru cracarea catalitică a petrolului se utilizează silicaţi de aluminiu sintetici. Aceştia sînt compuşi dintr-o reţea de bioxid de siliciu (care este construită prin legături în mare măsură covalente), în care unii dintre atomii de siliciu sînt înlocuiţi cu atomi de aluminiu. Prin această substituţie izomorfă, atomii de aluminiu rămîn înconjuraţi de patru atomi de oxigen şi prin aceasta dobîndesc o sarcină negativă, şi pot fixa protoni, ceea ce conferă silicatului caracter acid:



Despre utilizarea acestor catalizatori în industria de petrol (cracare catalitică) se va vorbi în alt loc (p. 411).

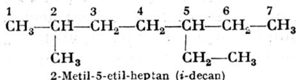
PARTEA I
HIDROCARBURI

I. HIDROCARBURI SATURATE ACICLICE (ALCANI SAU PARAFINE)

Termenii din seria omoloagă a hidrocarburilor saturate aciclice au formula generală C_nH_{2n+2}. La pagina 12 s-a arătat modul de construcţie a catenelor şi izomerii posibili.

Nomenclatură. Primii patru termeni ai seriei omoloage se numesc metan CH_4, etan C_2H_6, propan C_3H_8 şi butan C_4H_{10}. Numele termenilor superiori se formează adăugîndu-se sufixul *an* la numele grecesc al numărului de atomi de carbon din moleculă, de ex. pentan, C_5H_{12}, dodecan, $C_{12}H_{26}$.

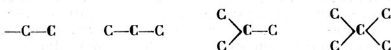
Alcanii cu catena dreaptă se numesc şi *normali* (*n*-hexan, *n*-decan), cei cu catena ramificată se numesc şi izoalcani (*i*-butan). Numele izoalcanilor se formează, în urma unei convenţii internaţionale, luînd ca bază cea mai lungă catenă din moleculă şi desemnînd locul catenelor laterale prin cifre:



2-Metil-5-etil-heptan (*i*-decan)

Numele radicalilor monovalenţi proveniţi din alcani, *alchilii*, se formează înlocuind terminaţia *an*, a hidrocarburii, cu *il*. Astfel derivă de la metan, metil, $CH_3—$; de la propan, propil, $C_3H_7—$; de la butan, butil, $C_4H_9—$ şi de la pentan, pentil sau amil, $C_5H_{11}—$. Radicalii bivalenţi proveniţi din alcani prin pierderea a doi atomi de hidrogen au nume terminate în *en*, cînd cei doi hidrogeni lipsesc de la doi atomi de carbon învecinaţi, de ex. în etilen, $—CH_2—CH_2—$, sau în *iliden*, cînd valenţele libere sînt la acelaşi atom de carbon, de ex. în *etiliden*, $CH_3—CH\langle$. Radicalul $\rangle CH_2$ se numeşte *metilen*. Numele radicalilor trivalenţi se termină în *in*, ca în metin, $\rangle\!\!—CH$.

Un atom de carbon legat de un singur atom de carbon se numeşte *primar*, cel legat de doi atomi, *secundar*, de trei, *terţiar* şi de patru, *cuaternar*:



Metode de preparare. 1. *Sinteza directă din elemente.* Metanul se formează în cantităţi mici, alături de acetilenă şi de alte hidrocarburi, în zona unui arc electric între electrozi de cărbune, într-o atmosferă de hidrogen (Berthelot). Carbonul se poate deci combina direct cu hidrogenul.

Reacţia aceasta se produce şi la temperatură mai joasă, în prezenţă de catalizatori. Dacă se trece metan peste nichel sau fer, în tuburi încălzite, are loc o descompunere cu formare de carbon şi hidrogen, în sensul ecuaţiei de mai jos (de la dreapta la stînga), iar catalizatorul se acoperă cu un strat subţire de cărbune. Dacă peste acest catalizator acoperit cu cărbune se trece hidrogen, reacţia are loc de la stînga la dreapta, pînă la stabilirea unui echilibru:

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$$

La 300°, echilibrul este deplasat aproape complet spre dreapta (97% CH_4 şi 3% H_2), iar la 800° spre stînga (4,4% CH_4 şi 95,6% H_2); la 600°, amestecul în echilibru are compoziţia 32% CH_4 şi 68% H_2 (v. şi cap. „Descompunerea termică a hidrocarburilor“).

Prin combinarea directă a carbonului cu hidrogenul se pot obţine şi hidrocarburi mai grele decît metanul. Reacţia aceasta stă la baza procedeului Bergius pentru producerea benzinei sintetice. Materia primă întrebuinţată nu este carbonul curat, ca în reacţia de mai sus, ci cărbuni fosili, care au un conţinut destul de mare de hidrogen provenind din plantele primitive şi care au o compoziţie mai apropiată de a unor combinaţii organice cu molecule foarte mari, decît de carbonul curat cristalizat. În aceste molecule, un număr mare de atomi de carbon sînt legaţi între ei, dar o parte din valenţele lor sînt legate de hidrogen (şi de oxigen), ceea ce uşurează hidrogenarea.

Hidrogenarea se efectuează în două operaţii, una în fază lichidă, cealaltă în fază gazoasă, ambele la 450—470° şi 200—300 at. În prima etapă, cărbunele fin pulverizat şi catalizatorul se amestecă cu un ulei greu şi se tratează cu hidrogen, în vase de presiune. Drept catalizatori s-au utilizat oxalat de staniu, molibdat de amoniu sau sulfat feros; aceştia se transformă repede, cu H_2S prezent, în sulfurile metalelor respective, care sînt catalizatorii propriu-zişi. Cărbunele se transformă în hidrocarburi lichide. Acestea se separă, prin distilare, într-un ulei greu, care se introduce în prima operaţie, şi un ulei mediu, care se hidrogenează mai departe, trecîndu-se în stare de vapori, împreună cu hidrogen, peste catalizator. Se obţine astfel, ca produs principal, benzină.

2. *Hidrogenarea oxizilor carbonului.* Un amestec de oxid de carbon şi hidrogen, trecut la 250—300° peste un catalizator de nichel, se transformă aproape cantitativ, cu degajare de căldură, în metan (Sabatier şi Senderens, 1902):

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

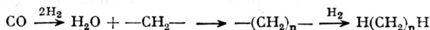
Bioxidul de carbon reacţionează la fel, însă mai greu, pe la 400°.

Reacţia aceasta poate fi efectuată şi în astfel de condiţii încît, în locul metanului, să se formeze hidrocarburi superioare. Procedeul Franz Fischer şi H. Tropsch, pentru fabricarea benzinei sintetice, întrebuinţează în locul nichelului, care este un catalizator prea energic, catalizatori de cobalt, cu un conţinut de substanţe bazice. Temperatura este puţin sub 300° (peste această temperatură se formează metan), iar presiunea este cea normală.

Materia primă constă dintr-un amestec de oxid de carbon şi hidrogen, cu compoziţia aproximativă $CO + 2H_2$, aşa-numitul „gaz de sinteză", obţinut din gaz de apă obişnuit (compoziţie aproximativă $CO + H_2$) prin „convertire" parţială pînă la îmbogăţire suficientă în H_2. Convertirea constă în trecerea gazului, cu vapori de apă, la 400°, peste un catalizator de oxid de fer ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$). Bioxidul de carbon format se îndepărtează prin dizolvare în apă, sub presiune. De asemenea se îndepărtează cu grijă combinaţiile sulfului, care otrăvesc catalizatorul.

Produsul reacţiei este un amestec de hidrocarburi gazoase (metan, etan, propan, butan), lichide, fierbînd în intervalul benzinei C_5—C_{10}, şi de hidrocarburi cu puncte de fierbere mai înalte, de felul petrolului lampant, precum şi alcani solizi. Hidrocarburile acestea aparţin, în cea mai mare parte, seriei alcanilor, dar conţin şi alchene.

Diferitele faze ale reacţiei sînt probabil următoarele:



$$CO \xrightarrow{2H_2} H_2O + —CH_2— \longrightarrow —(CH_2)_n— \xrightarrow{H_2} H(CH_2)_nH$$

Atît moleculele CO cît şi intermediarii cu valenţe nesatisfăcute, precum şi hidrogenul, se găsesc în stare chimiosorbită (p. 219).

3. *Hidrogenarea* multor combinaţii organice conduce la hidrocarburi saturate.

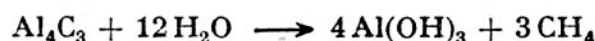
Unul din mijloacele întrebuinţate pentru a efectua asemenea hidrogenări este acidul iodhidric conc. (cca. 80%) la 180—200°, cu sau fără adaos de fosfor roşu. Reacţia se realizează, de obicei, în tuburi de sticlă închise la flacără, în care se stabileşte, la încălzire, o presiune mare (M. Berthelot). Intermediar, în aceste reacţii, se formează derivaţi ioduraţi care, la temperatură mai înaltă, sînt reduşi. În cazul unui alcool reacţia se formulează:

$$R—OH + HI \longrightarrow R—I + H_2O$$

$$R—I + HI \longrightarrow R—H + I_2$$

O metodă generală, mult întrebuinţată pentru obţinerea alcanilor, constă în hidrogenarea alchenelor, cu hidrogen molecular, în prezenţă de catalizatori (v. „Alchene").

4. *Hidroliza carburilor metalice.* Carburile de aluminiu şi de beriliu reacţionează energic cu apă sau acizi diluaţi şi dau metan:



$$Al_4C_3 + 12\,H_2O \longrightarrow 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$$

În carburile de aluminiu şi beriliu, carbonul este conţinut sub formă de ioni C^{4-}, instabili în prezenţa apei:

$$C^{4-} + 4\,HOH \longrightarrow CH_4 + 4\,HO^-$$

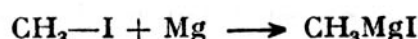
Carburile metalelor alcaline şi cele de Ca, Sr şi Ba conţin ionul C_2^{2-} şi dau, prin descompunere cu apă, acetilenă (v. p. 285).

Carburile metalelor tranziţionale sînt fie complet rezistente faţă de apă şi de acizi (de ex. TiC, ZrC şi alte carburi interstiţiale), fie reacţionează cu HCl dînd hidrogen şi metan în cantităţi egale (Mn_3C) sau hidrogen împreună cu un amestec de hidrocarburi gazoase, lichide şi chiar solide (Fe_3C, Ni_3C).

5. *Compuşii organo-metalici* ai metalelor uşoare se descompun cu apa dînd hidrocarburi (Frankland, 1849):

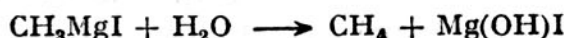
$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2C_2H_6$$

Compuşii organo-magnezieni se obţin deosebit de uşor prin tratarea derivaţilor halogenaţi cu magneziu, în soluţie de eter anhidru (V. Grignard, 1901):



$$CH_3—I + Mg \longrightarrow CH_3MgI$$

Prin reacţia compuşilor organo-magnezieni cu apă se formează hidrocarburi:



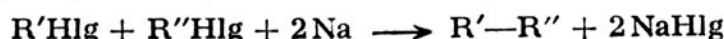
$$CH_3MgI + H_2O \longrightarrow CH_4 + Mg(OH)I$$

Metoda se rezumă deci la înlocuirea atomului de halogen, din compusul halogenat iniţial, printr-un atom de hidrogen.

6. Prin *reacţia compuşilor halogenaţi cu sodiu metalic* (Wurtz, 1855) se elimină halogenul din moleculă şi se obţin hidrocarburi. Astfel, din iodmetan se obţine etan, din iodetan, butan etc:

$$C_2H_5I + IC_2H_5 + 2Na \longrightarrow C_2H_5—C_2H_5 + 2NaI$$

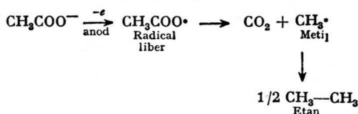
Metoda aceasta se aplică mai ales pentru prepararea unor hidrocarburi cu molecule compuse din două jumătăţi identice. Pentru a obţine molecule cu structură nesimetrică ar trebui să se pornească de la un amestec conţinînd doi compuşi halogenaţi diferiţi:



$$R'Hlg + R''Hlg + 2Na \longrightarrow R'—R'' + 2NaHlg$$

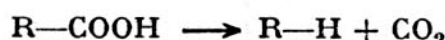
În acest caz, în afară de moleculele dorite, se mai obţin şi molecule R'—R' şi R''—R'', aşa că produsul final al reacţiei este un amestec de trei substanţe, ceea ce scade valoarea preparativă a metodei.

7. *Sinteza anodică a alcanilor* (H. Kolbe, 1849) constă în electroliza sărurilor de sodiu ale acizilor organici, în soluţie apoasă concentrată. Din acetat de sodiu, de ex., se obţine etan şi bioxid de carbon. Mecanismul reacţiei este redat de următoarea schemă (v. şi cap. „Radicali liberi cu viaţă scurtă"):



Ionul CH_3COO^- pierde la anod sarcina sa electrică şi trece în radicalul liber CH_3COO. Acesta, fiind nestabil, se descompune în CO_2 şi radicalul liber CH_3, care se stabilizează prin combinare cu un radical asemănător dînd $CH_3—CH_3$. La catod se degajă hidrogen.

8. O metodă generală pentru prepararea hidrocarburilor constă în eliminarea unei molecule de bioxid de carbon din molecula unui acid:



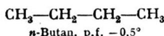
$$R—COOH \longrightarrow R—H + CO_2$$

Această reacţie, numită *decarboxilare*, se realizează uşor în unele clase de acizi. La acizii monocarboxilici saturaţi însă ea are loc, cu randament acceptabil, numai la acidul acetic. Pentru a obţine de ex. metan este nevoie să se calcineze acetatul de sodiu cu un exces de hidroxid alcalin (calce sodată):

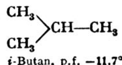
$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Proprietăţi fizice. Primii patru termeni din seria omoloagă a alcanilor, metanul, etanul, propanul şi butanul sînt gazoşi la temperatura obişnuită. Termenii mijlocii sînt lichizi, iar cei superiori solizi, după cum se poate vedea, pentru alcanii normali, din tabela 22. Punctele de fierbere arată creşterea normală pentru o serie omoloagă (v. şi p. 143).

Punctele de fierbere ale izoalcanilor sînt fără excepţie mai scăzute decît ale alcanilor normali cu acelaşi număr de atomi de carbon. O catenă laterală provoacă o scădere a punctului de fierbere cu atît mai mare cu cît este mai apropiată de marginea catenei principale. Două catene laterale provoacă o scădere mai mare decît una singură; scăderea este şi mai mare cînd cele două catene sînt legate de acelaşi atom de carbon al catenei principale. Ca exemple menţionăm *butanii* izomeri:

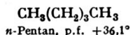


n-Butan, p.f. −0,5°

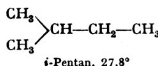


i-Butan, p.f. −11,7°

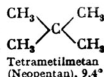
pentanii izomeri:



n-Pentan, p.f. +36,1°

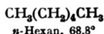


i-Pentan, 27,8°

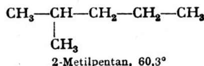


Tetrametilmetan (Neopentan), 9,4°

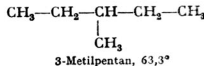
şi *hexanii* izomeri:



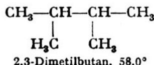
n-Hexan, 68,8°



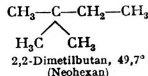
2-Metilpentan, 60,3°



3-Metilpentan, 63,3°



2,3-Dimetilbutan, 58,0°



2,2-Dimetilbutan, 49,7° (Neohexan)

În stare cristalizată, catenele alcanilor normali au, după cum s-a stabilit prin metoda razelor X, forme în zigzag, atomii C fiind aşezaţi în acelaşi plan, iar unghiul de valenţă fiind aproximativ acela al tetraedrului regulat (fig. 51). În cristal aceste molecule sînt aşezate paralel, la cea mai mică distanţă posibilă unele de altele, ca un mănunchi de nuiele regulat. În stare topită, din cauza rotaţiei libere a legăturilor C—C, moleculele ar putea avea orice forme, variind între cea de mai jos şi forma unei spirale. Este interesant că ele păstrează şi în stare topită, în marea lor majoritate, forma în zigzag.

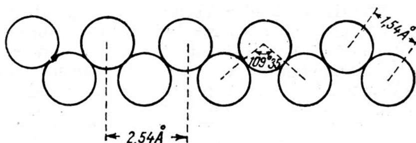


Fig. 51. Aşezarea în zigzag a atomilor de carbon în catena unui alcan normal.

Rotaţia este deci în parte împiedicată. Forma în zigzag este mai stabilă decît oricare dintre celelalte forme posibile, din cauză că are conformaţia *anti*-intercalat (v. conformaţia *d* fig. 3, p. 21).

Alcanii sînt practic insolubili în apă. În alcool, cei inferiori se dizolvă uşor, cei superiori greu. În eter, în hidrocarburi din alte clase şi în compuşi halogenaţi se dizolvă uşor.

Densitatea alcanilor este mai mică decît a apei. Ea creşte cu numărul de atomi din moleculă (v. tabela 22).

Termenii gazoşi şi cei lichizi ai seriei au miros de benzină, cei solizi sînt inodori şi fără gust.

Tabela 22

Constante fizice ale alcanilor normali

Formulă	Nume	p.t.	p.f.	d_4^{20}
CH_4	Metan	—182,5°	—161,6°	0,424*
C_2H_6	Etan	—183,2	— 88,6	0,546*
C_3H_8	Propan	—187,6	— 42,2	0,585*
C_4H_{10}	Butan	—138,3	— 0,5	0,579
C_5H_{12}	Pentan	—129,7	+ 36,1	0,626
C_6H_{14}	Hexan	— 95,3	68,8	0,659
C_7H_{16}	Heptan	— 90,6	98,4	0,684
C_8H_{18}	Octan	— 56,8	125,7	0,703
C_9H_{20}	Nonan	— 53,6	149,5	0,718
$C_{10}H_{22}$	Decan	— 30,3	173,0	0,730
$C_{11}H_{24}$	Undecan	— 25,6	195,8	0,740
$C_{12}H_{26}$	Dodecan	— 9,6	214,5	0,749
$C_{13}H_{28}$	Tridecan	— 6,0	234	0,757
$C_{14}H_{30}$	Tetradecan	+ 5,5	252,5	0,764
$C_{15}H_{32}$	Pentadecan	10	270,5	0,769
$C_{16}H_{34}$	Hexadecan (cetan)	18,1	287	0,775**
$C_{18}H_{38}$	Octadecan	28,0	317	0,777**
$C_{20}H_{42}$	Eicosan	36,5	344	0,778
$C_{25}H_{52}$	Pentacosan	53,3	259/15 mm	—
$C_{30}H_{62}$	Triacontan	65,9	304/15 mm	0,780
$C_{35}H_{72}$	Pentatriacontan	74,6	331/15 mm	0,781
$C_{40}H_{82}$	Tetracontan	80,8	—	—
$C_{50}H_{102}$	Pentacontan	93,0	421/15 mm	0,942
$C_{60}H_{122}$	Hexacontan	98,9	—	—
$C_{70}H_{142}$	Heptacontan	105,3	—	—
$C_{100}H_{202}$	Hectan	115,4	—	—

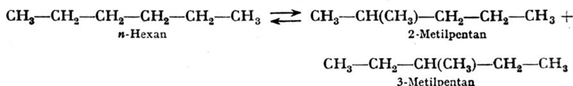
* La punctul de fierbere; ** la punctul de topire.

Proprietăţi chimice. Vechiul cuvînt „parafină" (de la *parum affinis* = puţin înrudit) exprimă mica reactivitate a acestor compuşi. Cercetările recente au arătat însă că alcanii sînt inerţi numai faţă de reactivii ionici, de ex. de baze, de acizii minerali nu prea tari şi de agenţii oxidanţi în soluţie apoasă; ei iau însă parte relativ uşor la reacţii cu atomi şi radicali liberi şi suferă transformări considerabile sub acţiunea catalizatorilor electrofili.

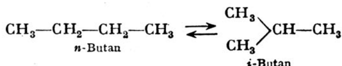
1. La încălzire, alcanii sînt relativ stabili pînă pe la 300—400° (metanul chiar pînă pe la 800°). Peste aceste temperaturi, ei se transformă în mod caracteristic şi trec în alte clase de hidrocarburi (v. „Descompunerea termică a hidrocarburilor").

2. Prin eliminare de hidrogen (dehidrogenare), în cataliză heterogenă, alcanii inferiori ($C_2—C_4$) se transformă în alchene, iar cei cu catene mijlocii ($C_6—C_8$), în hidrocarburi aromatice (v. „Alchene" şi „Hidrocarburi din seria benzenului").

3. Clorura şi bromura de aluminiu acţionează catalitic asupra hidrocarburilor saturate producînd, la temperaturi relativ joase, 50—100°, o izomerizare a catenei în reacţie reversibilă, pînă la stabilirea unui echilibru (Neniţescu şi A. Drăgan, 1933):



Reacţia a fost aplicată mai tîrziu la butan şi la pentan:



Echilibrul poate fi atins deopotrivă pornind de la *n*-butan sau de la *i*-butan. Conţinutul în izobutan al amestecului în echilibru este de cca. 80%; la alcanii mai înalţi proporţia de izoalcan la echilibru este însă mai mică.

Paralel cu această izomerizare, clorura de aluminiu mai produce şi o rupere a moleculei de alcan. Astfel, prin tratarea *n*-heptanului cu clorură de aluminiu la 100°, se obţine un amestec de alcani şi izoalcani cu molecule mai mici, anume hexani, pentani, butani şi propan, alături de alchene; formarea acestora din urmă furnizează hidrogenul necesar ruperii moleculei. (Despre mecanismul acestor reacţii v. cap. „Cationi şi anioni organici".)

4. Oxidarea alcanilor, la temperatură ridicată, cu aer sau oxigen, ducînd la bioxid de carbon şi apă (arderea) este o reacţie de mare importanţă practică, fiindcă pe ea se bazează întrebuinţarea combustibililor gazoşi şi lichizi ca izvor de energie (v. cap. „Petrolul").

Oxidarea alcanilor cu aer sau oxigen poate fi condusă şi în condiţii mai blînde, obţinîndu-se compuşi organici oxigenaţi. Astfel, prin oxidarea metanului cu aer, la presiune normală, se obţine formaldehidă (v. amănunte, p. 662).

iar la 150 at şi 400° produsul principal este metanolul. Etanul oxidat cu aer, la 280° şi 100 at, dă un amestec de CH_3OH, C_2H_5OH şi CH_3CHO, alături de cantităţi mai mici de CH_3COOH. Prin oxidarea cu aer a alcanilor superiori solizi se produc şi ruperi ale moleculelor, obţinîndu-se acizi monocarboxilici (v. cap. „Acizi monocarboxilici"). Toate aceste reacţii se aplică industrial.

Faţă de agenţii oxidanţi puternici, cum sînt permanganatul şi dicromatul de potasiu, alcanii sînt extrem de stabili.

5. Cu clorul şi bromul, alcanii dau produşi de substituţie. Astfel, din metan şi clor se obţine un amestec de clormetan CH_3Cl, diclormetan CH_2Cl_2, triclormetan (cloroform) $CHCl_3$ şi tetraclormetan CCl_4, alături de acid clorhidric. Din alcanii mai înalţi se obţin, la fel, compuşi mono- şi polihalogenaţi.

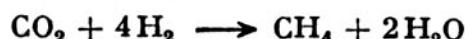
6. De asemenea, alcanii reacţionează cu acidul azotic, la temperatură înaltă, dînd nitro-derivaţi.

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. Alcanii sînt mult răspîndiţi în natură atît cei uşori, cît şi cei mai grei. Ei sînt componente principale ale petrolului (v. cap. „Petrolul"). Gazele care însoţesc petrolul sînt compuse numai din alcani inferiori, metan, etan, propan, butan şi izobutan.

Metanul. În scoarţa pămîntului se găsesc zăcăminte de metan curat sau amestecat cu alte hidrocarburi. Ţara noastră este bogată în zăcăminte de metan. În minele de cărbuni se degajă de asemenea metan.

La fermentarea prin bacterii (putrezirea) a unor resturi animale şi mai ales vegetale, în condiţii anaerobe, în fundul lacurilor, se formează metan („gaz de baltă", Volta, 1778). Procesul acesta de putrezire se foloseşte astăzi, în condiţii controlate, pentru a face nevătămătoare deşeurile organice din apele de scurgere ale marilor oraşe. Cantităţile însemnate de metan, care se degajă, servesc drept gaz combustibil.

Cercetarea acestui proces biochimic a dus la neaşteptata descoperire că metanul se poate forma şi prin reducerea bioxidului de carbon:

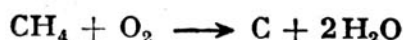


$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Bacteriile care efectuează acest proces se găsesc în sol sau în nămolurile de putrezire din bălţi. Unele specii din aceste bacterii pot utiliza chiar hidrogen molecular, altele folosesc hidrogenul cedat de substanţele organice (zaharuri, proteine) supuse fermentaţiei. Alte bacterii (de ex. *Bacterium aliphaticum*) folosesc alcani atît inferiori cît şi superiori, pentru construirea substanţelor propriului lor organism.

În gazul de iluminat şi de cocserie se găseşte metan în proporţie de cca. 20—30%, alături de hidrogen (50%) şi de hidrocarburi din alte clase (2—4%). Din gudroanele de la distilarea uscată a anumitor cărbuni bruni se obţin alcani superiori solizi, în totul asemănători cu cei din petrol.

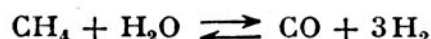
Metanul serveşte în cantităţi mari drept combustibil gazos cu mare putere calorifică (8560 kcal/m³). Ars cu cantităţi insuficiente de aer, în instalaţii speciale, metanul dă naştere unui carbon fin divizat:



$$CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2O$$

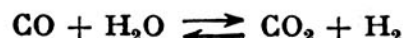
Hidrocarburile superioare se comportă la fel. Acest „negru de fum“ este un ingredient preţios pentru fabricarea anvelopelor de automobile.

Trecut împreună cu vapori de apă peste un catalizator de nichel la cca. 850°, se obţine un amestec de hidrogen şi oxid de carbon, ce poate servi drept gaz de sinteză (v. p. 224 şi 451):



$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$$

Prin trecerea acestui amestec peste un catalizator de oxid de fer, la 450°, oxidul de carbon este convertit la bioxid de carbon:



$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

Hidrogenul astfel obţinut se utilizează la fabricarea amoniacului şi pentru alte scopuri.

Metanul mai serveşte ca materie primă pentru fabricarea acetilenei, a celor patru clor-metani şi a acidului cianhidric, după cum se va arăta în capitolele respective.

Omologii metanului sînt de asemenea utilizaţi în sinteze chimice, de ex. sînt transformaţi în alchene prin dehidrogenare sau în clor-alcani, prin clorurare. Cîteva exemple vor fi indicate mai departe.

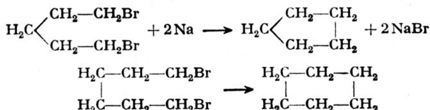
O sursă naturală abundentă de alcani este petrolul. *Parafina* din petrol este un amestec de *n*-alcani cca. C_{20}—C_{28}.

II. HIDROCARBURI SATURATE CICLICE (CICLOALCANI SAU CICLOPARAFINE)

Hidrocarburile saturate ale căror catene sînt închise sub formă de *cerc* sau *inel* se numesc *cicloalcani*, din cauza marii lor asemănări cu alcanii. Termenii seriei omoloage a cicloalcanilor au formula generală C_nH_{2n}. Molecula unui cicloalcan conţine deci doi atomi de hidrogen mai puţin decît alcanul cu un număr egal de atomi de carbon. Numele cicloalcanilor se formează adăugînd particula *ciclo*, înaintea numelui alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon.

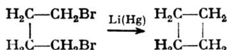
Metode de preparare. Multe dintre metodele pentru obţinerea cicloalcanilor pornesc de la substanţe aciclice care, printr-o reacţie potrivită, *se ciclizează.* Cînd asemenea reacţii de ciclizare pot servi la prepararea mai multor termeni din seria omoloagă a cicloalcanilor, se observă că reacţia decurge cel mai uşor şi dă randamentele cele mai mari la formarea ciclurilor de cinci şi şase atomi (derivaţi ai ciclopentanului şi ai ciclohexanului). Pentru formarea ciclurilor mai mari şi mai mici decît acestea, reacţia decurge mai greu (viteza de reacţie este mai mică) şi cu randamente mai mici.

1. Dibrom-alcanii reacţionează intramolecular cu sodiu metalic sau cu zinc, în felul reacţiei Wurtz (p. 225). Din 1,5-dibrompentan se obţine ciclopentanul; din 1,6-dibromhexan, ciclohexanul:



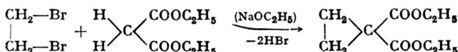
1,3-Dibrompropanul şi 1,3-diclorpropanul reacţionează la fel şi dau ciclopropanul:

Reacţia decurge în mod asemănător în seria ciclobutanului:



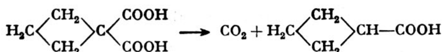
Din 1,7-dibromheptan se obţine, în mod asemănător, cicloheptanul, cu randament mic. Cicluri mai mari nu s-au putut obţine prin această metodă.

2. O metodă generală (W. H. Perkin jr., 1883) pentru obţinerea acizilor din clasa cicloalcanilor constă în tratarea dibrom-alcanilor cu ester malonic, în prezenţa etoxidului de sodiu. În aceste condiţii se formează, din ester malonic şi dibrometan, esterul acidului ciclopropan-dicarboxilic (privitor la mecanismul acestei reacţii v. „Malonatul de etil"):



În mod asemănător se obţine din 1,3-dibrompropan, esterul acidului ciclobutan-dicarboxilic; din 1,4-dibrombutan, esterul acidului ciclopentan-dicarboxilic şi din 1,6-dibromhexan esterul acidului cicloheptan-dicarboxilic.

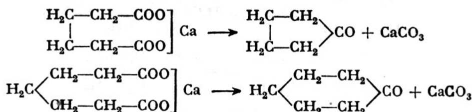
Prin hidroliză aceşti esteri trec în acizii dicarboxilici respectivi, care pierd uşor, cînd sînt încălziţi, o moleculă de bioxid de carbon, ca toţi derivaţii acidului malonic, şi dau monoacizii cicloalcanilor. Aşa de ex., din esterul acidului ciclobutan-dicarboxilic se obţine întîi acest acid liber şi apoi acidul ciclobutan-carboxilic:



Din acidul ciclobutan-carboxilic s-a preparat ciclobutanul prin reacţii care vor fi expuse în alt loc.

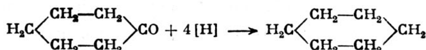
3. O reacţie cu întinse aplicaţii constă în ciclizarea acizilor dicarboxilici cu mai mult de cinci atomi de carbon în moleculă. Sărurile de calciu ale

acestor acizi dau, cînd sînt distilate uscat, cetonele cicloalcanilor (W. Wislicenus, 1883). Astfel, din sarea de calciu a acidului adipic, care are șase atomi de carbon, se obține ciclopentanona; din sarea de calciu a acidului pimelic, cu șapte atomi de carbon, se obține ciclohexanona:

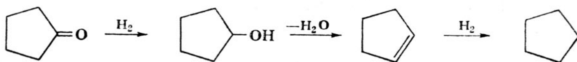


Randamentele cele mai bune se obțin, în această sinteză, cu acizi avînd carboxilii în pozițiile 1,6 și 1,7, care duc la cetone ciclice cu cinci și cu șase atomi de carbon. Acidul glutaric (carboxilii în 1,5) nu formează nici o urmă de ciclobutanonă cînd este distilat uscat, ci dă alți produși de descompunere. Metoda poate fi extinsă însă la prepararea cetonelor cu cicluri mai mari (v. mai departe).

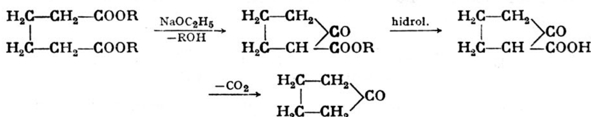
Cetonele ciclice se pot transforma în cicloalcanii corespunzători prin mai multe metode. Una din cele mai simple constă în reducerea grupei cetonice cu zinc amalgamat și acid clorhidric (metoda Clemmensen). Din ciclohexanonă se obține astfel ciclohexan:



O altă metodă constă în reducerea cetonei pînă la alcoolul respectiv; prin deshidratarea acestuia se obține cicloalchena, care hidrogenată catalitic trece în cicloalcan:

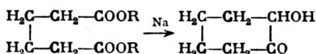


4. Esterii acizilor dicarboxilici suferă, sub acțiunea etoxidului de sodiu sau a sodiului metalic, reacții de condensare intramoleculare, ducînd la *esteri β-cetonici ciclici* (W. Dieckmann, 1894). Aceștia trec, prin hidroliză, în acizii β-cetonici liberi, extrem de nestabili, ce se decarboxilează spontan ($R = C_2H_5$):



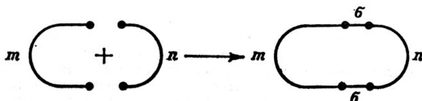
Reacția aceasta face parte din clasa importantă a condensărilor de esteri, al căror mecanism va fi descris în alt loc (vol. II). Ea dă randamente bune numai la obținerea de esteri β-cetonici cu inele ciclopentanice și ciclohexanice.

5. Condensarea aciloinică, o reacţie generală a esterilor (vol. II), se poate aplica la esterii acizilor dicarboxilici, de ex. ($R = C_2H_5$):



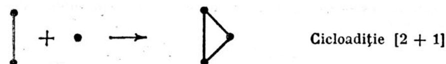
Hidroxi-cetonele numite *aciloine*, astfel obţinute, se pot transforma în alţi derivaţi ai cicloalcanilor. Se pot obţine prin această metodă aciloine ciclice cu inele de toate mărimile de la C_5 în sus.

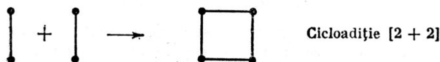
6. Compuşi ciclici se formează într-o mare varietate de *reacţii de cicloadiţie*. Acestea sînt reacţii în care una, două, sau mai multe molecule se combină, fără eliminare, pentru a da naştere unui sistem ciclic. Cicloadiţiile în care reacţionează două molecule constituie cazul cel mai des întîlnit. Dacă moleculele celor doi reactanţi participă la reacţie cu *m*, respectiv *n* atomi, produsul format conţine un ciclu de $m + n$ atomi. Reacţiile acestea pot fi reprezentate schematic în felul următor:



După cum se observă, în cursul reacţiei, pentru formarea produsului ciclic, se dezvoltă în reactanţi două legături σ noi.

Reacţiile de cicloadiţie de tipul descris mai sus se pot clasifica după numărul atomilor (*m*, *n*) cu care participă fiecare reactant la formarea ciclului. În tabela de mai jos sînt redate cîteva tipuri de reacţii de cicloadiţie:





Reacţiile de cicloadiţie fac parte din clasa *reacţiilor periciclice*, care vor fi tratate în vol. II.

Compuși cu inel ciclopropanic se obțin prin reacția de cicloadiție [2 + 1] a carbenelor la alchene:

$$\begin{array}{c} \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\ \diagdown \end{array} + :CH_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \diagdown\ \diagup \\ C \\ | \\ C \\ \diagup\ \diagdown \end{array}\!\!\!\!\!\!>CH_2$$

Despre metodele de obținere ale carbenelor și reacțiile lor cu alchenele, v. p. 390.

Derivați ai ciclobutanului se formează în reacțiile de cicloadiție [2 + 2] ale alchenelor (*ciclodimerizare*):

$$\begin{array}{c} \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\ \diagdown \end{array} + \begin{array}{c} \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\ \diagdown \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} |\qquad | \\ -C-C- \\ |\qquad | \\ -C-C- \\ |\qquad | \end{array}$$

Alchenele simple nu reacționează în acest mod, ci numai acelea cu duble legături reactive, cum sînt: alenele (S. V. Lebedev, 1913), cetenele, unele cetone nesaturate și unii acizi nesaturați (de ex. acidul cinamic, care dă sub acțiunea luminii acizi difenil-ciclobutan-dicarboxilici, v. p. 779). Dimerizările de acest tip se efectuează sub acțiunea luminii, mai rar la încălzirea substanțelor, fără catalizatori. Deosebit de ușor reacționează astfel *fluor-alchenele*, ca: $F_2C{=}CF_2$, $F_2C{=}CFCl$ și $F_2C{=}CCl_2$, de ex.:

$$\begin{array}{c} F_2C{=}CFCl \\ \\ F_2C{=}CFCl \end{array} \xrightarrow{200^\circ} \begin{array}{c} F_2C-CFCl \\ |\qquad | \\ F_2C-CFCl \end{array} \xrightarrow[-2Cl]{Zn} \begin{array}{c} F_2C-CF \\ |\qquad \| \\ F_2C-CF \end{array}$$

Fluor-alchenele reacționează, în mod similar, cu alchene conținînd duble legături reactive și chiar cu alchene simple:

$$\begin{array}{c} F_2C{=}CF_2 \\ \\ H_2C{=}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} F_2C-CF_2 \\ |\qquad | \\ H_2C-CH_2 \end{array}$$

O metodă cu aplicații numeroase și variate pentru obținerea derivaților ciclohexanului este „sinteza dien", o reacție de cicloadiție [4 + 2] care va fi descrisă mai departe (v. p. 298).

Despre cicloadițiile [3 + 2] dipolare (1,3-dipolare), v. vol. II.

7. O metodă specială pentru prepararea ciclohexanului și a derivaților săi constă în hidrogenarea catalitică a benzenului și a altor compuși aromatici:

$$\underset{\text{Benzen}}{C_6H_6} + 3\,H_2 \xrightarrow{\text{cat.}} \underset{\text{Ciclohexan}}{C_6H_{12}}$$

Derivații benzenului fiind ușor accesibili, metoda aceasta are o mare valoare practică. Din metilbenzen (toluen), se obține metilciclohexanul și, în general, din omologii benzenului se obțin omologii corespunzători ai ciclohexanului. Numele de „combinații hidroaromatice", care se dă adesea derivaților ciclohexanului, provine din această înrudire între cele două clase de substanțe.

Proprietăţi fizice. Primii doi termeni din seria cicloalcanilor, ciclopropanul şi ciclobutanul, sînt gaze la temperatura obişnuită (tabela 23), ca şi derivaţii corespunzători din seria alcanilor. Termenii mijlocii ai seriei sînt lichizi, iar cei superiori, solizi. Temperaturile de fierbere ale cicloalcanilor sînt mai ridicate faţă de ale alcanilor sau alchenelor cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă. De asemenea, densităţile au valori mai mari (cu aproape 0,12) decît ale alcanilor cu catenă normală corespunzători.

Tabela 23

Constante fizice ale cicloalcanilor

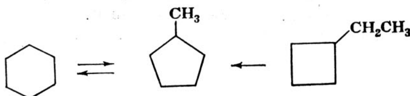
Formulă	Nume	p. t.	p. f.	d_4^{20}
C_3H_6	Ciclopropan	—126,9°	—33,3°	—
C_4H_8	Ciclobutan	—90,7	+12,9	0,703
C_5H_{10}	Ciclopentan	—93,8	49,3	0,751
C_6H_{12}	Metilciclopentan	—142,4	71,8	0,747
C_6H_{12}	Ciclohexan	+6,5	80,7	0,779
C_7H_{14}	Metilciclohexan	—126,6	100,9	0,769
C_7H_{14}	Cicloheptan	—12	117	0,810
C_8H_{16}	Ciclooctan	+14,2	146	0,839
C_9H_{18}	Ciclononan	—	170	—
$C_{10}H_{20}$	Ciclodecan	+9,6	201	—
$C_{12}H_{24}$	Ciclododecan	61	—	—
$C_{14}H_{28}$	Ciclotetradecan	53	—	—
$C_{15}H_{30}$	Ciclopentadecan	37	—	—
$C_{16}H_{32}$	Ciclohexadecan	57	—	—
$C_{17}H_{34}$	Cicloheptadecan	63	—	—
$C_{26}H_{52}$	Ciclohexacosan	43	—	0,847
$C_{30}H_{60}$	Ciclotriacontan	56	—	0,854
$C_{34}H_{68}$	Ciclotetratriacontan	66	—	0,856

Proprietăţile chimice şi stabilitatea cicloalcanilor. Cicloalcanii au caracter saturat, la fel ca alcanii; ca şi aceştia dau reacţii de substituţie, de ex. pot fi halogenaţi (p. 418) şi nitraţi (p. 536). Excepţie fac cicloalcanii cu cicluri mici, în special derivaţii ciclopropanului, care au, în unele dintre reacţiile lor, caracter nesaturat, după cum se va arăta mai departe.

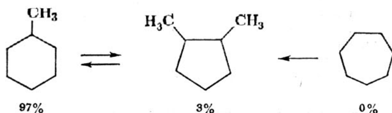
O particularitate a cicloalcanilor este aceea că proprietăţile lor chimice (şi multe proprietăţi fizice) nu cresc sau scad monoton, de-a lungul seriei omoloage, ca în seria alcanilor şi în multe alte serii omoloage, ci prezintă unele proprietăţi caracteristice, depinzînd de mărimea ciclului. De aceea, se obişnuieşte să se împartă cicloalcanii în patru grupe, după mărimea ciclurilor: cicloalcani cu cicluri mici (C_3, C_4), cu cicluri obişnuite (C_5, C_6, C_7), cu cicluri medii (C_8—C_{12}) şi cu cicluri mari ($> C_{12}$).

Vom încerca să scoatem în relief particularităţile diferitelor tipuri de cicloalcani.

1. *Stabilitatea ciclurilor* C_5 *și* C_6. Clorura și bromura de aluminiu izomerizează catalitic cicloalcanii, la fel ca în seria alcanilor, producînd o lărgire sau o îngustare a ciclului. Astfel, ciclohexanul este transformat, la 30—80°, în metilciclopentan (O. Aschan, 1902; N. D. Zelinski, 1932):



Reacția nu decurge cantitativ de la stînga la dreapta, ci se oprește cînd amestecul conține cca. 75% ciclohexan și 25% metilciclopentan; la același amestec se ajunge pornindu-se de la metilciclopentan. În prezența halogenurilor de aluminiu se stabilește deci *un echilibru* între cele două hidrocarburi (Nenițescu și I. Cantuniari, 1933). După cum se știe, echilibrele chimice (mai exact constantele de echilibru) nu sînt influențate de catalizator, nici de mecanismul de reacție, ci numai de stabilitatea termodinamică a celor două componente (și de temperatură). Din faptul că se obține, în experiența de mai sus, un amestec în echilibru de ciclohexan și metilciclopentan se poate conchide că inelele C_6 și C_5 sînt aproximativ la fel de stabile. Concluzia aceasta rămîne calitativ valabilă și pentru echilibrul dintre metilciclohexan și dimetilciclopentan, deși acest echilibru este deplasat mai mult decît cel precedent (printr-un efect al grupelor metil) în favoarea ciclului C_6. Cicloheptanul este însă transformat cantitativ în amestecul de echilibru:

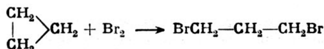


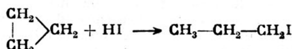
De asemenea, ciclooctanul este transformat cantitativ în dimetilciclohexani. Etilciclobutanul, în mod similar, se transformă, în întregime, în amestecul de echilibru: ciclohexan $\rightleftarrows$ metilciclopentan. Se poate conchide că ciclurile C_5, și C_6 sînt mai stabile decît ciclurile mai mari și mai mici.

2. Ciclurile de cinci și de șase atomi de carbon se formează mult mai ușor decît ciclurile mai mici și mai mari. De aceea, în natură se întîlnesc foarte numeroși derivați ai ciclohexanului și ai ciclopentanului, în timp ce derivații celorlalți cicloalcani se găsesc mult mai rar. Singurii cicloalcani identificați pînă astăzi în petrol sînt derivați ai ciclopentanului și ciclohexanului. Reacțiile generale de preparare, prin care se obțin cicluri de diferite mărimi, dau randamente mult mai mari la ciclurile C_5 și C_6, decît la ciclurile mai mari și mai mici. Astfel, în reacția de ciclizare a acizilor dicarboxilici (p. 231), efectuată în fiecare caz în condiții optime (de ex. folosind săruri de toriu, ceriu sau itriu, pentru obținerea cetonelor cu cicluri mari) (L. Ruzicka), se obțin următoarele randamente: C_3 și C_4 0%; C_5 și C_6 peste 80%; C_7 50%; C_8 20%; C_9—C_{11}

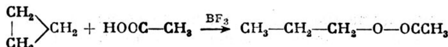
0,1—0,2%; C_{12}—C_{20} cca. 2% (ajungînd pînă la 8% la C_{16}—C_{17}). Cauzele acestor variaţii ale randamentului, în raport cu mărimea ciclului, vor fi discutate mai departe.

3. *Reacţii specifice ale ciclurilor mici.* Ciclopropanul reacţionează cu bromul la lumină şi cu acidul iodhidric, la cald, dînd prin deschiderea ciclului produşi de adiţie aciclici (G. Gustavson, 1887; N. M. Kijner, 1897):

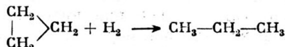




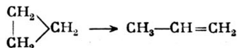
Adiţia acizilor mai slabi este catalizată de halogenurile de aluminiu şi de bor, de ex. a acidului acetic de fluorura de bor:



Trecut împreună cu hidrogen, peste un catalizator de hidrogenare, cum este nichelul, la 80°, se formează propan:



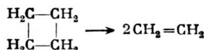
Ciclopropanul trecut peste catalizatori acizi, ca acidul fosfor-wolframic sau SiO_2-Al_2O_3, la 130°, se transformă în propena izomeră cu el (V. N. Ipatiev):



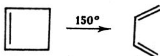
Izomerizări similare ducînd la alchene suferă şi derivaţii ciclopropanului cu structură mai complicată.

Ciclobutanul este mult mai puţin reactiv decît ciclopropanul, asemănîndu-se mai mult cu cicloalcanii superiori. Ciclobutanul nu reacţionează prin deschidere de ciclu cu halogenii, nici cu hidracizii. Inelul său se rupe la hidrogenarea catalitică, însă numai la 120°, dînd *n*-butan (inelul ciclopentanului nu se deschide, în această reacţie, decît peste 300°; N. D. Zelinski).

Trecut, în stare de vapori, prin tuburi încălzite la 420—460°, ciclobutanul suferă o descompunere în două molecule de etenă (inversa reacţiei de cicloadiţie [2+2]):



Ciclobutena dă, la descompunere termică, butadienă:



Stereochimia deschiderii inelului, la ciclobutenele substituite, va fi discutată în alt loc (v. vol. II, „Reacţii electrociclice").

4. Ciclopropanul se distinge şi prin unele *proprietăţi fizice*, de ceilalţi cicloalcani. Spectrul său în ultraviolet prezintă o bandă la 190 mμ, în aceeaşi regiune ca alchenele simple, în timp ce ceilalţi cicloalcani, ca şi alcanii, nu absorb la lungimi de undă mai mari de 150 mμ.

Caracterul nesaturat al inelului ciclopropanic se manifestă şi prin unele semne de conjugare cu duble legături C=C, C=O şi cu inele benzenice (deplasarea benzii de absorbţie din spectrul ultraviolet, spre lungimi de undă mai mari, exaltaţia refracţiei moleculare etc.) (N. M. Kijner, 1911; C. E. Boord, 1949), precum şi prin comportarea la hidrogenare a sistemului vinil-ciclopropanic (B. A. Kazanski, 1956).

Clorciclopropanul are un moment electric de 1,76 D, mai mic decît momentul clorciclopentanului (2,08 D) şi al clorurii de izopropil (2,15 D), ceea ce de asemenea indică un efect de conjugare analog celui întîlnit la clorura de vinil (p. 88).

5. *Stabilitatea termodinamică a inelelor cicloalcanice.* Conţinutul caloric (entalpia), dedus din căldurile de ardere, este un bun criteriu pentru evaluarea stabilităţii inelelor. În tabela 24, căldurile de ardere molare sînt raportate, pentru comparaţie, la o grupă CH_2. După cum se vede, ciclohexanul este cicloalcanul cel mai sărac în energie; căldura de ardere pe grupa CH_2, $\Delta H_{CH_2} = 157{,}4$ kcal, este practic egală cu a grupei CH_2 din compuşii aciclici (v. p. 130). Cicloalcanii cu inele mai mici sau mai mari decît ciclohexanul, pînă la ciclododecan, sînt mai bogaţi în energie decît acesta. În special sînt remarcabile căldurile de ardere mari ale ciclopropanului şi ciclobutanului. Cicloalcanii cu inele mai mari decît C_{12} au însă un conţinut caloric egal, în limita erorilor experimentale, cu al hidrocarburilor aciclice.

Tabela 24

Călduri de ardere ale cicloalcanilor

Cicloalcan	Formulă	Căldură de ardere, ΔH, kcal/mol	Căldură de ardere, ΔH_{CH_2}, kcal/CH_2	ΔH_{CH_2}—157,4	Energia excedentară kcal/mol
Ciclopropan	$(CH_2)_3$	499,8	166,6	9,2	27,6
Ciclobutan	$(CH_2)_4$	655,8	163,9	6,5	26,0
Ciclopentan	$(CH_2)_5$	793,6	158,7	1,3	6,5
Ciclohexan	$(CH_2)_6$	944,5	157,4	0	0
Cicloheptan	$(CH_2)_7$	1108,0	158,3	0,9	6,3
Ciclooctan	$(CH_2)_8$	1268,8	158,6	1,2	9,6
Ciclononan	$(CH_2)_9$	1428,3	158,7	1,3	11,7
Ciclodecan	$(CH_2)_{10}$	—	158,6	1,2	12,0
Cicloundecan	$(CH_2)_{11}$	—	158,4	1,0	11,0
Ciclododecan	$(CH_2)_{12}$	—	157,7	0,3	3,6
Ciclopentadecan	$(CH_2)_{15}$	—	157,5	0,1	~0
Cicloheptadecan	$(CH_2)_{17}$	—	157,2	—0,2	~0

Aceste diferenţe în conţinutul în energie corespund cu împărţirea cicloalcanilor în patru grupe, menţionate mai sus.

6. *Teoria tensiunii în cicluri.* În inelele cicloalcanilor valenţele atomului de carbon (în stare de hibridizare sp^3) sînt deviate de la orientarea lor normală (de 109°28′). Aceasta produce o *tensiune în ciclu*, care se manifestă prin creşterea conţinutului în energie *(energie de tensionare)* şi prin deosebiri caracteristice în unele proprietăţi fizice şi chimice (A. Baeyer, 1885).

În ciclopropan (triunghi echilateral, cu unghiuri de 60°) fiecare valenţă a atomului de carbon este deviată cu:

$$\frac{1}{2}(109°28' - 60) = 24°44'$$

În celelalte cicluri, presupuse plane, devierile valenţelor carbonului, calculate în mod similar, sînt:

n în $(CH_2)_n$:	3	4	5	6	7	15
devierea:	24°44′	9°44′	0°44′	—5°16′	—9°51′	—23°16′

După cum se vede, potrivit teoriei tensiunii, cea mai mare tensiune trebuie să apară în ciclopropan şi ciclobutan; ciclopentanul ar trebui să fie lipsit de tensiune, iar ciclohexanul şi inelele mai mari dacă ar fi plane, ar trebui de asemenea să fie tensionate, dar în sens opus aceluia din ciclurile mici. În realitate, ciclohexanul şi ciclurile mai mari nu prezintă semne de tensiune; teoria tensiunii dă bine socoteala numai de comportarea ciclurilor mici, nu însă şi de a ciclurilor mai mari.

S-a semnalat încă de mult (H. Sachse, 1890; E. Mohr, 1918) că această neconcordanţă între teorie şi faptele observate se poate explica dacă se admite că inelul ciclohexanic şi inelele mai mari nu sînt plane, ci au structuri spaţiale, astfel încît unghiurile de valenţă ale atomilor de carbon să nu fie deviate de la valoarea normală, de 109°28′. Asemenea cicluri sînt fireşte lipsite de tensiune. Noua teorie mai prevede că inelul ciclohexanic poate apărea sub forma a doi izomeri sterici. Cum asemenea izomeri nu au putut fi obţinuţi (fiind instabili în cazul cicloalcanilor monociclici) teoria tensiunii, amendată în sensul de mai sus, nu a fost acceptată decît după ce au fost izolaţi, în cazul unui sistem biciclic, decalina (v. mai departe), izomeri bazaţi pe legarea spaţială diferită a inelelor ciclohexanice (W. Hückel, 1923).

Ipoteza că ciclurile mai mari decît C_5 sînt netensionate este de fapt valabilă riguros numai pentru ciclohexan, căci, după cum rezultă din datele tabelei 24, numai ciclohexanul şi ciclurile mai mari decît C_{12} prezintă o căldură de ardere pe grupă CH_2 egală cu a compuşilor aciclici (157,4 kcal). Ciclopentanul şi ciclurile medii (C_8—C_{11}), deşi nu au tensiune internă (sau angulară) de tipul

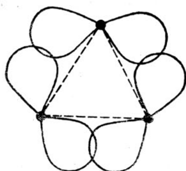


Fig. 52. Orbitalii legăturilor C—C din ciclopropan.

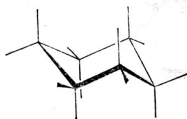
celei întîlnite la ciclopropan și ciclobutan, sînt totuși mai bogați în energie decît ciclohexanul. Conținutul în energie mărit al ciclopentanului și al inelelor medii se datorește unor *efecte de conformație*, ce vor fi discutate mai departe.

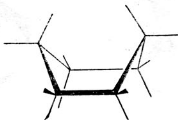
Ciclopropanul și ciclobutanul. Legăturile C—C în ciclopropan sînt mai scurte (1,526 Å) decît legăturile C—C în compuși saturați obișnuiți (1,54 Å). Energia legăturilor din inelul ciclopropanic fiind mai mică (căldura de ardere fiind mai mare) decît cea normală, ar fi de așteptat ca aceste legături să fie mai lungi. Discordanța se datorește naturii speciale a legăturii C—C din ciclopropan. Calcule mecanic cuantice au arătat că orbitalii care dau naștere legăturilor C—C din ciclopropan nu sînt deviați pînă la unghiul de 60°, al unui triunghi echilateral, ci mai puțin. Din cauza aceasta, densitatea maximă de electroni nu este concentrată de-a lungul dreptelor ce unesc atomii de carbon, ca în legăturile σ obișnuite, ci în afara acestora („legături curbate"; fig. 52). Pe de altă parte și legăturile C—H sînt deviate, unghiul dintre două asemenea legături fiind 116°. Din calcul rezultă că atomul C din ciclopropan se află, în legăturile C—C, într-o stare de hibridizare mai bogată în orbital p, iar în legăturile C—H, într-o stare mai bogată în orbital s, decît corespunde hibridizării normale sp^3. Astfel se explică nesaturarea legăturilor C—C din ciclopropan.

Spre deosebire de ciclopropan, în ciclobutan legăturile C—C (de 1,568 Å) depășesc lungimea normală. La aceasta contribuie, probabil, în afară de diminuarea energiei de legătură prin efectul tensiunii interne, și respingerea dintre atomii C din pozițiile diagonale 1,3; acești atomi sînt situați la numai 2,2 Å unul de altul, în timp ce distanța normală este de 2,54 Å (v. fig. 51). Sînt indicații că inelul ciclobutanic nu este perfect plan, unul din atomii de carbon ieșind din planul celorlalți trei.

Ciclopentanul. Unghiul intern al unui pentagon regulat (108°) nu diferă decît foarte puțin de unghiul tetraedric (109°28′). Dacă inelul ciclopentanic ar fi plan, tensiunea angulară ar trebui să fie practic nulă, așa cum prevede teoria tensiunii clasice. Totuși, după cum s-a arătat mai sus, molecula ciclopentanului are o energie excedentară de 6,5 kcal/mol, în raport cu ciclohexanul considerat fără tensiune. Acest efect este datorat respingerii legăturilor C—H din cele cinci grupe CH_2 vecine din inel, care (într-un inel ciclopentanic plan) ar fi constrînse în conformații *sin*-eclipsate, energetic defavorabile, bogate în energie (v. butanul, fig. 3, p. 21). Din cauza acestor respingeri se nasc în legăturile C—C forțe de torsiune, care constrîng unul din atomii de carbon să iasă în afara planului celorlalți patru, micșorînd astfel tensiunea de eclipsare a legăturilor C—H (K. S. Pitzer, 1945). Cei cinci atomi oscilează pe rînd în afara planului inelului („pseudorotație").

Ciclohexanul. Sînt posibile două forme izomere, fără tensiune, ale inelului ciclohexanic, în care toți atomii de carbon au unghiuri normale de 109°28′, *forma scaun* și *forma baie.*


Forma scaun


Forma baie

Acești doi izomeri de conformație au un conținut de energie diferit. Din formule se vede că în forma scaun toate grupele CH_2 au aranjare intercalată, în timp ce în forma baie patru grupe CH_2 sînt în poziție eclipsată (v. p. 19). Forma scaun este deci mai stabilă decît forma baie. Din cauza eclipsării legăturilor C—H din forma baie, legăturile C—C suferă o ușoară răsucire, prin care tensiunea de eclipsare a grupelor CH_2 este atenuată; rezultă o așa-numită *formă baie răsucită* („twist form"). Forma baie este deci într-o oarecare măsură flexibilă, în timp ce forma scaun este rigidă, căci la aceasta din urmă orice răsucire a unei legături C—C provoacă o creștere a tensiunii de eclipsare și apariția unei mici tensiuni angulare.

Forma scaun este mai stabilă decît forma baie (sau mai exact decît forma „twist") cu 5,5 kcal/mol. La transformarea în forma baie, forma scaun trebuie să treacă o barieră de energie (energie de activare) de 10,5 kcal/mol (cauzată de apariția temporară a unei tensiuni angulare). Această barieră de energie (determinată cu ajutorul spectrului de rezonanță magnetică nucleară) este destul de înaltă pentru ca cele două forme, scaun și baie, să existe ca doi izomeri distincți, dar nu este suficientă pentru a face posibilă izolarea lor. Din spectrele în infraroșu și Raman, precum și prin metoda difracției electronilor s-a stabilit că moleculele ciclohexanului se află, la temperatura camerei, aproape exclusiv în forma scaun (O. Hassel, 1941). Din anumite considerații termodinamice rezultă că numai o moleculă dintr-o mie poate exista temporar în forma baie. Forma baie se întîlnește însă în molecule constrînse steric, de ex. în sisteme cu punte (v. mai departe).

Pentru studiul izomeriei sterice sînt utile *modele moleculare* (după Stuart-Briegleb, Dreiding și altele) cu ajutorul cărora pot fi reproduse, la scară, diferitele conformații posibile ale moleculelor (fără tensiune). În figura 53 este reprodus un astfel de model al formei scaun a ciclohexanului. Privind acest model sau formulele de conformație de mai sus se observă că legăturile C—H sînt de două feluri: șase legături C—H sînt orientate aproximativ paralel cu planul care taie, la jumătate, legăturile C—C din ciclu; acestea au fost numite

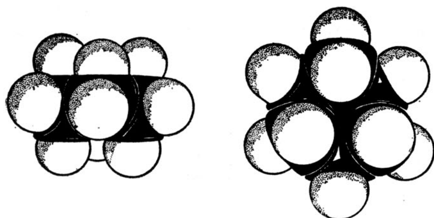
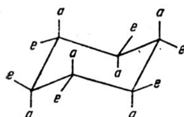
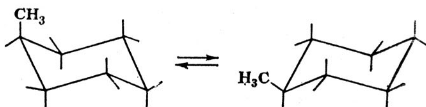


Fig. 53. Model Stuart-Briegleb al moleculei de ciclohexan (forma scaun) privită lateral și axial.

ecuatoriale; celelalte șase sînt orientate perpendicular pe acest plan (trei în sus și trei în jos) și au fost numite *axiale.*



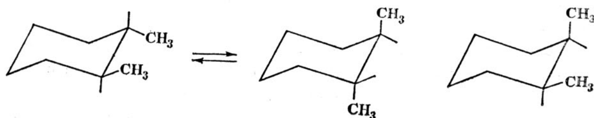
Legături axiale (*a*) și ecuatoriale (*e*) în molecula ciclohexanului (forma scaun).



Două forme scaun alternative ale metilciclohexanului cu grupa metil axială și ecuatorială.

Derivații monosubstituiți ai ciclohexanului, ca de ex. metilciclohexanul, pot exista deci în două forme izomere (conformeri), cu grupa metil ecuatorială respectiv axială. Cele două forme se transformă ușor una în alta, fără desfacerea vreunei legături, prin simpla răsucire a legăturilor C—C din ciclu. Această transformare necesită o foarte mică energie de activare; de aceea, izomerii de acest fel nu pot fi izolați. Conformația ecuatorială este însă cu 1,6—1,8 kcal/mol mai stabilă decît cea axială, fiindcă, în aceasta din urmă, grupa CH_3 interferează cu atomii H din pozițiile 3 și 5. Prin metoda difracției electronilor s-a dovedit că derivații monosubstituiți ai ciclohexanului au practic numai conformația ecuatorială (O. Hassel, 1953).

Conform stereochimiei clasice, compușii disubstituiți ai ciclohexanului există fiecare în două configurații, *cis* și *trans*. La *trans*-1,2-dimetilciclohexan sînt posibile două conformații:



Conformație *e,e* — Conformație *a,a*

trans-1,2-Dimetilciclohexan

Conformație *a,e*

cis-1,2-Dimetilciclohexan

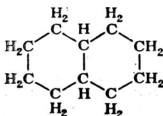
Dintre acestea, evident, prima (*e,e*) este cea stabilă. La *cis*-1,2-dimetilciclohexan singura conformaţie posibilă este *a,e*. Deci *trans*-1,2-dimetilciclohexanul este mai stabil decît izomerul *cis*.

Aceeaşi situaţie se întîlneşte la izomerii *cis-trans* ai 1,4-dimetilciclohexanului, unde de asemenea forma *trans*, *e,e*, este cea mai stabilă. La 1,3-dimetilciclohexan izomerul *cis* are conformaţie *e,e*, iar izomerul *trans* are conformaţie *a,e*. În consecinţă, la 1,3-dimetilciclohexani (şi la alţi derivaţi 1,3-disubstituiţi ai ciclohexanului) izomerul *cis* este mai stabil decît izomerul *trans* (contrar prevederilor teoriei stereochimice clasice, bazată pe inele plane).

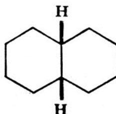
Fiecare din derivaţii ciclohexanului disubstituiţi *cis*-1,2, *cis*-1,4 şi *trans*-1,3, cu substituenţi neidentici, poate exista în două conformaţii *a,e* neidentice; de obicei este preferată acea conformaţie în care substituentul cel mai voluminos ocupă poziţia ecuatorială.

La compuşii polisubstituiţi ai ciclohexanului, izomeriile conformaţionale posibile sînt mai complicate. Reactivitatea diferiţilor substituenţi variază după poziţia ocupată, *a* sau *e*. Prin *analiză conformaţională*, bazată pe stabilirea poziţiei substituenţilor, se pot explica şi prevedea multe reacţii ale acestor compuşi.

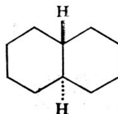
***cis* şi *trans*-Decaline.** După cum s-a arătat mai sus, la derivaţii monociclici ai ciclohexanului izomerii conformaţionali prevăzuţi de teorie nu pot fi izolaţi, din cauza uşurinţei cu care ei se transformă unii în alţii pînă la echilibru. Izolarea de izomeri conformaţionali reuşeşte însă la compuşii biciclici, cum este de ex. *decahidronaftalina (decalina)*, compusă din două inele ciclohexanice.



Decahidronaftalină (decalină)



cis-Decalină



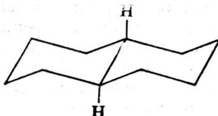
trans-Decalină

Prin hidrogenarea catalitică a naftalinei (p. 351) se obţine un amestec al izomerilor *cis* şi *trans*[1] ai decalinei. Aceştia pot fi separaţi prin distilare fracţionată, deoarece au puncte de fierbere (şi alte proprietăţi fizice) diferite (izomerul *cis*: p. f. 193° şi d_4^{20} 0,898; izomerul *trans*: p. f. 185° şi d_4^{20} 0,872) (W. Hückel, 1923).

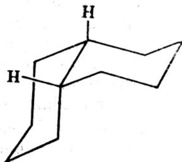
În ambii izomeri, inelele ciclohexanice au conformaţia scaun (Hassel, 1946) (se crezuse iniţial că, în *cis*-decalină, cele două inele au conformaţie baie). În *trans*-decalină, joncţiunea dintre inele are loc prin două legături ecuatoriale; în consecinţă cei doi atomi H (din poziţiile *angulare*) au confor-

[1] Orientarea substituenţilor faţă de ciclu, se obişnuieşte să se reprezinte în formule prin linii pline (legăturile *cis*) sau linii pline şi punctate (legăturile *trans*) (v. exemple şi la p. 298, 461).

mații axiale. În *cis*-decalină joncțiunea inelelor se face printr-o legătură axială și una ecuatorială; de aceea cei doi atomi H, din pozițiile angulare au conformații *a,e*.



trans-Decalină



cis-Decalină

trans-Decalina este mai stabilă decît *cis*-decalina, cu 2,1 kcal/mol (valoare dedusă din căldurile de ardere). *cis*-Decalina se transformă ireversibil în *trans*-decalină, sub acțiunea catalitică a clorurii de aluminiu (N. D. Zelinski).

Conformația *trans*-decalinei este rigidă; o transformare într-un izomer conformațional, prin răsucirea legăturilor C—C, ca la derivații monosubstituiți ai ciclohexanului, nu este posibilă, căci joncțiunea dintre inele ar urma să se facă în noul izomer prin două legături axiale, orientate în sens opus cu 180°. O asemenea structură este geometric imposibilă. La *cis*-decalină este posibilă o izomerizare de acest tip, căci joncțiunea dintre inele rămîne *a,e*. Dacă molecula conține un substituent ecuatorial, el adoptă după această izomerizare conformațională o poziție axială sau invers.

Izomerii conformaționale de același tip cu al decalinei au fost observate la numeroși compuși policiclici, printre care se numără importanta clasă a *steroidelor* (vol. II).

Cicloalcani cu inele medii. Proprietățile fizice și chimice ale cicloalcanilor nu variază monoton ca proprietățile termenilor seriilor omoloage aciclice, ci prezintă maxime și minime dependente de mărimea ciclului. După cum s-a arătat mai sus, cicloalcanii cu inele medii (C_8—C_{12}) au un conținut în energie mărit față de al ciclohexanului. Cauza este compresiunea provocată de apropierea prea mare a unor atomi de hidrogen orientați spre interiorul inelului. Compresia aceasta atinge un maxim la ciclodecan și dispare aproape complet la ciclotetradecan. Tensiuni de eclipsare (ca la ciclopentan) nu apar la inelele medii.

Conformația cea mai stabilă a inelelor C_8, C_9 și C_{10} a fost determinată prin analiza cristalografică cu raze X a unor compuși (clorhidrați sau bromhidrați de amine, acizi carboxilici) cu asemenea cicluri și corespunde formulelor de mai jos (J. D. Dunitz și V. Prelog, 1960).

C_8

C_9

C_{10}

Cercetarea spectrelor de rezonanță magnetică nucleară (F. A. L. Anet, 1966, 1971) arată că ciclurile medii posedă în fază lichidă o mare flexibilitate, la temperatura camerei transformarea conformerilor unul într-altul făcîndu-se rapid. Conformația preferată a ciclooctanului

în soluţie este aceeaşi cu cea din cristal (determinată cu raze X şi indicată mai sus). Ciclononanul adoptă, în aceste condiţii, o conformaţie puţin diferită de cea din cristal.

Conformaţiile de acest fel determină reacţii transanulare neuzuale, între grupe funcţionale şi legături CH orientate spre interiorul inelului (v. de ex. p. 401).

Cicloalcani cu inele mari. S-a arătat mai sus, că randamentele în cetone ciclice, la reacţiile de ciclizare ale acizilor dicarboxilici, variază mult cu mărimea ciclului. La ciclurile C_3 şi C_4, randamentele sînt mici (sau chiar zero), din cauza consumului mare de energie necesară pentru deformarea catenei (tensiune sau energie de deformare mare). La formarea ciclurilor C_5 şi C_6, grupele marginale se află în poziţii optime spre a se întîlni în cursul mişcărilor de rotaţie ale legăturilor catenei (energie de deformare zero; entropie de reacţie mare). La formarea ciclurilor mari, reacţia între grupele marginale nu mai depinde de lungimea catenei (energii de activare egale), dar probabilitatea ca marginile catenei să se întîlnească este mică (entropie de reacţie mică).

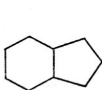
La catenele lungi, probabilitatea întîlnirii celor două margini reactive este mult mai mică decît probabilitatea întîlnirii marginilor a două catene diferite. De aceea se produc reacţii de polimerizare, ducînd la catene lungi aciclice. Acest neajuns este eliminat prin *metoda ultradiluţiei* (K. Ziegler, 1933). Lucrînd la diluţii foarte mari, probabilitatea întîlnirii a două molecule este mult micşorată. Metoda a fost aplicată întîi la condensări de nitrili şi de esteri (v. vol. II). Se obţin randamente de peste 90% la ciclurile C_5—C_7 şi de peste 80% la C_{12}—C_{20}. Randamentele rămîn însă sub 1% la ciclurile medii C_8—C_{11}. Aceasta dovedeşte că la ciclurile medii intervine o cauză internă conformaţională ce micşorează probabilitatea întîlnirii grupelor marginale ale catenei.

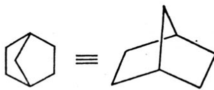
Prin metoda condensării aciloinice se obţin cu randamente bune şi ciclurile medii (V. Prelog, 1947).

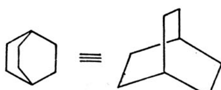
Inelele mari sînt foarte flexibile. Un inel mare este compus din două porţiuni liniare, posedînd configuraţie în zigzag la fel cu a alcanilor (p. 226), unite între ele prin două bucle de cîte patru atomi de carbon. De fiecare atom C al porţiunilor liniare este legat un atom H orientat spre interiorul ciclului şi un altul spre exterior. Datorită atomilor H „interiori", cele două porţiuni liniare ale ciclului sînt menţinute la distanţa de 4,45 Å (măsurată prin raze X). Aceasta este distanţa de echilibru, determinată prin forţe van der Waals, la care se găsesc moleculele liniare în cristalul unui alcan superior.

Cicloalcanii cu cicluri mari au proprietăţi fizice şi chimice asemănătoare cu ale alcanilor superiori.

Compuşi bi- şi policiclici. Compuşii în care două cicluri sînt unite printr-un singur atom se numesc *spirani* (v. un exemplu, p. 36). Două cicluri, cu doi atomi comuni, pot fi împreunate în poziţiile 1,2 ca în decalină (v. mai sus) şi în *hidrindan*, în poziţiile 1,3, ca în *biciclo*[2,2,1]*heptan* (norbornan) şi în poziţiile 1,4, ca în *biciclo*[2,2,2]*octan*:


Biciclo[4,3,0]nonan (Hidrindan)


Biciclo[2,2,1]heptan (Norbornan)


Biciclo[2,2,2]octan

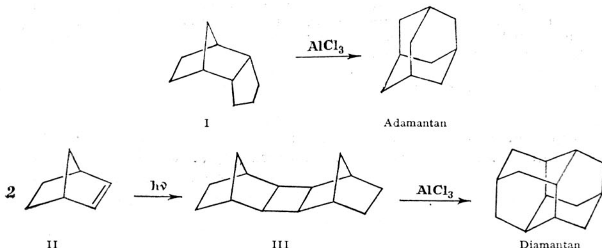
Compuşii din ultimele două categorii se numesc şi *compuşi biciclici cu punte*. Nomenclatura specială a compuşilor biciclici se bazează pe următorul principiu: se înscriu în paranteze pătrate, între cuvîntul biciclo şi numele hidrocarburii saturate respective, numărul atomilor de carbon ai fiecăreia din punţile prin

care sînt legaţi cei doi atomi de carbon, consideraţi „capete de punte". Se utilizează mult şi nume curente ca de ex. *norbornan* pentru biciclo[2,2,1]-heptan. Mulţi derivaţi ai acestui compus din urmă se găsesc în natură (vol. II, v. „Camforul"). Compuşi biciclici nesaturaţi, cu schelet de tipul descris mai sus, se obţin prin *sinteze dien* (p. 299).

Adamantanul, $C_{10}H_{16}$ şi *diamantanul*, $C_{14}H_{20}$, două hidrocarburi policiclice saturate, au molecule compuse numai din cicluri condensate de şase atomi de carbon. Adamantanul a fost izolat din petrol (S. Landa şi V. Machaceck, 1933) şi obţinut apoi prin mai multe sinteze. Este o substanţă cristalizată (p. t. 268°), volatilă, cu miros de camfor, foarte inertă faţă de toţi agenţii chimici. Diamantanul (p. t. 236°) este, ca şi adamantanul, o substanţă foarte puţin reactivă.

În moleculele adamantanului şi diamantanului aşezarea atomilor de carbon este aceeaşi cu cea din reţeaua diamantului (v. fig. 24, p. 82). Toate ciclurile de şase atomi au în aceste hidrocarburi conformaţie scaun, fără tensiune.

Adamantanul şi diamantanul pot fi obţinute prin izomerizarea unor hidrocarburi policiclice saturate izomere, în prezenţa clorurii de aluminiu. Reacţia este analoagă îngustărilor sau lărgirilor de ciclu din seria hidrocarburilor saturate monociclice (v. p. 236). Astfel, prin izomerizarea hidrocarburii triciclice I (obţinută prin hidrogenarea dimerului ciclopentadienei, v. p. 299) se formează adamantan, iar din hidrocarbura III (care se formează la dimerizarea fotochimică a norbornenei, II, v. p. 302) se obţine diamantan (P. v. R. Schleyer, 1957, 1965):



Aceste reacţii demonstrează stabilitatea termodinamică avansată a sistemului policiclic de adamantan şi diamantan.

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. Toate petrolurile conţin mari cantităţi de cicloalcani. Aceştia au fost descoperiţi în petrol înainte să fie cunoscuţi cicloalcanii sintetici şi au fost numiţi *naftene*. Derivaţii ciclopentanului au fost descoperiţi în petrolul de la Baku de Markovnikov şi Oglobin (1881), iar ai ciclohexanului, de Beilstein şi Kurbatov (1880); naftenele au fost identificate prima oară în petrolul românesc de P. Poni (1900).

O importantă clasă de produşi naturali, derivaţi ai ciclohexanului, sînt *terpenoidele* (vol. II). În natură se găsesc şi derivaţi ai cicloalcanilor cu inele

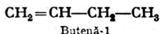
mari („Cibetona" și „Muscona", p. 710), precum și numeroși compuși cu inele cicloalcanice condensate (v. vol. II, „Steroidele").

Ciclohexanul se izolează pe scară industrială din petrol (fracțiunea cu p. f. 60—90°) și se utilizează pentru fabricarea ciclohexanolului și ciclohexanonei (p. 662). De asemenea se izolează metilciclopentanul, care se izomerizează la ciclohexan, cu clorură de aluminiu (p. 236). Fracțiunile de petrol conținînd cicloalcani se utilizează pe scară mare pentru obținerea hidrocarburilor aromatice (p. 412).

III. HIDROCARBURI NESATURATE CU DUBLĂ LEGĂTURĂ (ALCHENE SAU OLEFINE)

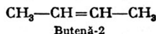
Numele hidrocarburilor nesaturate, cu o dublă legătură, derivă de la numele alcanilor corespunzători, prin modificarea sufixului *an* în *enă*. De la etan derivă astfel *etena*, de la pentan, *pentena*. Se întrebuințează mult și terminațiile vechi în *ilenă*: *etilenă*, *propilenă*, *amilenă* (în loc de pentenă).

În catene mai lungi se precizează locul dublei legături prin cifre, și anume se indică numai cea mai mică din cifrele de poziție ale atomilor dublu legați, de ex.:



$$CH_2{=}CH—CH_2—CH_3$$

Butenă-1



$$CH_3—CH{=}CH—CH_3$$

Butenă-2

Formula generală a alchenelor este C_nH_{2n}. Alchenele sînt deci izomere cu cicloalcanii.

Metode de preparare. Cele mai multe dintre reacțiile prin care se formează alchene sînt reacții de *eliminare*; acestea pot fi considerate ca inversele unor reacții de adiție.

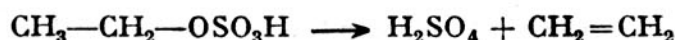
1. Prin eliminarea unei molecule de apă din molecula unui alcool se formează o alchenă. Din alcool etilic se obține etena, din alcoolii propilici, propena:

$$CH_3—CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

$$CH_3—CH_2—CH_2OH \longrightarrow CH_3—CH{=}CH_2 \longleftarrow CH_3—CHOH—CH_3$$

Eliminarea apei din alcooli se poate efectua prin încălzire cu un acid tare, ca de ex. acid sulfuric, acid fosforic, sulfat acid de potasiu. Acidul formează cu alcoolul un ester, în cazul alcoolului etilic sulfatul acid de etil, care, la cca. 170°, se descompune:

$$CH_3—CH_2OH + HOSO_3H \longrightarrow H_2O + CH_3—CH_2—OSO_3H$$



$$CH_3—CH_2—OSO_3H \longrightarrow H_2SO_4 + CH_2{=}CH_2$$

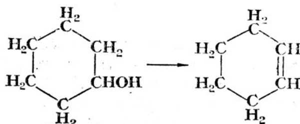
Astfel, acidul sulfuric se regenerează și poate reacționa cu o nouă moleculă de alcool.

Se poate, de asemenea, elimina apă din alcooli prin cataliză heterogenă. Alcoolii se trec în stare de vapori, la 300—400°, peste oxid de aluminiu, silicat de aluminiu sau oxid de toriu. Ultimul dă alchene-1 aproape pure, primii doi dau amestecuri în care predomină alchene-2. Randamentele se apropie de cele teoretice.

Cel mai ușor se elimină apă din alcoolii terțiari, după care urmează cei secundari, iar alcoolii primari sînt cei mai stabili. Deosebit de ușor se elimină apă din alcoolii secundari sau terțiari conținînd o grupă fenil lîngă grupa alcoolică, de ex. din feniletanol, care trece în feniletenă sau *stiren*:

$$C_6H_5\text{—}CHOH\text{—}CH_3 \longrightarrow H_2O + C_6H_5\text{—}CH{=}CH_2$$

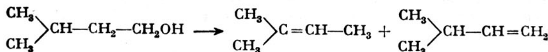
Prin eliminare de apă din alcooli se prepară și *cicloalchenele*, de ex. *ciclohexena* din ciclohexanol:



La eliminarea de apă din alcooli prin metodele de mai sus se poate produce o *migrare a dublei legături*, adică dubla legătură se poate afla în altă poziție decît cea prevăzută pe baza formulei alcoolului. Astfel, prin eliminare de apă din alcool butilic normal cu acid sulfuric (sau cu clorură de zinc), se obține un amestec de multă butenă-2 cu puțină butenă-1:

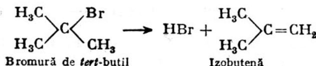
$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

La fel, prin eliminare de apă din alcool izoamilic (de fermentație), se obține o amilenă brută, un amestec de multă trimetiletenă cu puțină izopropiletenă:



$$(CH_3)_2CH\text{—}CH_2\text{—}CH_2OH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH\text{—}CH_3 + (CH_3)_2CH\text{—}CH{=}CH_2$$

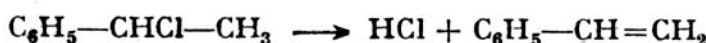
2. Compușii halogenați, în special cei terțiari, elimină o moleculă de hidracid cînd sînt tratați la cald cu baze puternice, cum este hidroxidul de potasiu dizolvat în alcool, sau cu amine ca anilina, piridina și chinolina:



$$(H_3C)_2C(Br)CH_3 \longrightarrow HBr + (H_3C)_2C{=}CH_2$$

Bromură de *tert*-butil — Izobutenă

Din clor-etilbenzen se obține, în mod similar, stirenul:

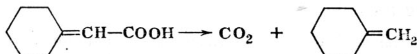


$$C_6H_5\text{—}CHCl\text{—}CH_3 \longrightarrow HCl + C_6H_5\text{—}CH{=}CH_2$$

3. Compușii 1,2-dihalogenați elimină halogenul cînd sînt tratați cu zinc, în soluție de alcool sau de acid acetic:

$$BrCH_2\text{—}CH_2Br + Zn \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$$

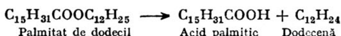
4. Decarboxilarea acizilor nesaturați se face mai ușor decît a celor saturați (p. 225), prin încălzire; din acid cinamic, se formează stiren; din acid ciclohexilidenacetic, metilenciclohexan:



5. În industrie se obțin alchene prin *dehidrogenarea alcanilor*. Drept catalizator se folosește trioxidul de crom, la 450°. Mai puțin activ, dar mult mai puțin sensibil, este trioxidul de crom (10%) depus pe oxid de aluminiu (temperatură de lucru 500—600°). Din *n*-butan se obțin astfel *n*-butene, din *i*-butan, *i*-butenă:

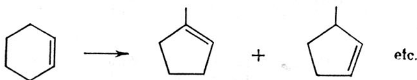
6. Se formează alchene prin *descompunerea termică* a alcanilor și a altor hidrocarburi, în așa-numita reacție de „cracare“ (v. „Descompunerea termică a hidrocarburilor“).

De asemenea se formează alchene prin descompunerea termică a esterilor alcoolilor și acizilor superiori, de ex.:

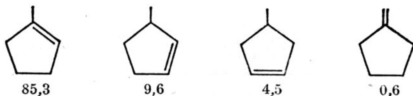


precum și a xantogenaților de alchil (v. „Esteri ai acizilor tiocarbonici“).

7. Alchenele suferă *izomerizare* cînd sînt încălzite singure sau în prezență de catalizatori. Astfel butena-1 se transformă în butenă-2 cînd este trecută printr-un tub de cuarț gol la 550°, peste oxid de aluminiu activat sau silicat de aluminiu la 400°, sau peste acid fosforic la 250°. Peste aceiași catalizatori, la temperatură mai înaltă, butena-2 trece parțial în izobutenă. Ciclohexena se izomerizează, în mod asemănător, peste oxid de aluminiu, la 480°(N. D. Zelinski):



Amestecul de metil-ciclopentene, la echilibru (peste oxid de aluminiu, la 200°) are următoarea compoziție (E. Gil-Av, 1964):



Izomerizări similare se obţin şi cu catalizatori bazici, cum este benzilsodiul (v. acolo), la 25°.

8. Două metode generale importante pentru obţinerea alchenelor vor fi expuse în alt loc: degradarea bazelor cuaternare de amoniu după A. W. Hofmann (p. 575) şi condensarea aldehidelor şi cetonelor cu trifenilfosfin-metilene după G. Wittig (p. 625).

Proprietăţi fizice. Proprietăţile fizice ale alchenelor se deosebesc puţin de ale alcanilor. Primii trei termeni ai seriei sînt gaze, la temperatura obişnuită; termenii mijlocii sînt substanţe lichide, cei superiori solide. După cum se vede din tabela 25, punctele de fierbere ale alchenelor sînt apropiate de ale alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon. Densităţile sînt mai mari.

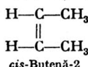
Tabela 25

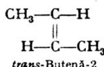
Constante fizice ale alchenelor

Nume	Formulă	p.f. la 760 mm	p.t.	d_4^0
Etenă	$CH_2=CH_2$	—103,9°	—165,5°	0,570*
Propenă	$CH_3CH=CH_2$	—47,7	—185,2	0,610*
Butene (4 izomeri):				
Butenă-1	$CH_3CH_2CH=CH_2$	—6,5	<—190	0,626*
cis-Butenă-2	$CH_3CH=CHCH_3$	+3,73	—139,3	0,630*
trans-Butenă-2	—	+0,96	—105,8	
2-Metilpropenă (Izobutenă)	$(CH_3)_2C=CH_2$	—6,6	—140,7	0,627*
Pentene (6 izomeri):				
Pentenă-1	$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	+30,1	—165,2	0,643
cis-Pentenă-2	$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	37	—151,4	0,650
trans-Pentenă-2	—	35,8	—140,2	0,648
2-Metilbutenă-1	$(CH_3CH_2)(CH_3)C=CH_2$	31	—137,6	0,650
2-Metilbutenă-2 (Trimetiletenă)	$(CH_3)_2C=CHCH_3$	38,6	—133,8	0,660
3-Metilbutenă-1 (Izopropiletenă)	$(CH_3)_2CH—CH=CH_2$	20,1	—168,4	0,630
Hexenă-1	$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$	63,5	—	0,673
Heptenă-1	$CH_3(CH_2)_4CH=CH_2$	93,1	—119	0,697
Octenă-1	$CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$	122,5	—	0,716
Nonenă-1	$CH_3(CH_2)_6CH=CH_2$	139,5	—	0,743
Decenă-1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH_2$	172	—87	0,748
Hexadecenă-1 (Cetenă)	$CH_3(CH_2)_{13}CH=CH_2$	274	+4	0,789
Cicloalchene:				
Ciclopentenă	C_5H_8	44,4	—93	0,772
Ciclohexenă	C_6H_{10}	83	—80	0,810

* La punctul de fierbere.

Prezenţa dublei legături în moleculă face posibilă existenţa unor izomeri geometrici (v. constantele fizice în tabelă):

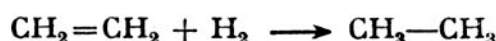

cis-Butenă-2


trans-Butenă-2

În cicloalchene, de ex. în ciclobutenă sau ciclohexenă, dubla legătură are configuraţia *cis*, singura posibilă din cauza structurii ciclice. Cicloalchenele cu opt atomi şi mai mari există în forma a doi izomeri *cis-trans*, întocmai ca în cazul compuşilor aciclici.

Proprietăţi chimice. Caracteristice pentru alchene sînt *reacţiile de adiţie* la dubla legătură:

1. *Hidrogenarea catalitică.* Prin adiţia hidrogenului la dubla legătură a alchenelor se obţin hidrocarburile saturate corespunzătoare. Din etenă se formează etan:



$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

Alchenele nu pot fi hidrogenate cu hidrogen în stare născîndă, de ex. cu zinc şi acizi sau cu sodiu şi alcool (v. însă p.306). Se poate însă adiţiona hidrogen la dubla legătură, prin tratarea alchenei cu hidrogen molecular gazos, în prezenţa unui catalizator, de ex. a nichelului metalic, preparat într-un anumit mod.

Metoda hidrogenării catalitice, descoperită de P. Sabatier şi J. B. Senderens (1899), se foloseşte astăzi în numeroase variante şi a devenit una din cele mai importante metode de lucru ale chimiei organice, atît în laborator cît şi în industrie. Metoda nu se aplică numai alchenelor simple, ci şi multor altor combinaţii nesaturate conţinînd legături duble sau triple.

Hidrogenarea catalitică se poate efectua trimiţînd substanţa, în stare de vapori, împreună cu un exces de hidrogen, peste catalizatorul conţinut într-un tub la o temperatură variind, după natura substanţei, între 80 şi 180°. Catalizatorul şi modul în care a fost preparat au o importanţă hotărîtoare pentru mersul reacţiei. Un catalizator mult utilizat este *nichelul*, preparat prin reducerea oxidului de nichel cu hidrogen, chiar în aparatul de hidrogenare, la o temperatură cît mai joasă (300—400°). Nichelul astfel obţinut este un praf negru, piroforic, pierzînd la aer activitatea sa catalitică. Nichelul este şi astăzi principalul catalizator de hidrogenare întrebuinţat în industrie.

Prin mărirea presiunii hidrogenului, reacţia este mult accelerată. De aceea se efectuează adesea hidrogenarea sub o presiune de hidrogen mărită, ajungînd pînă la 200 at şi chiar mai mult, în autoclave speciale, încălzite (V. N. Ipatiev). În acest caz, substanţa supusă hidrogenării este în stare lichidă, iar consumul de hidrogen se poate controla prin măsurarea scăderii presiunii.

O acţiune mai energică decît nichelul au, după Willstaetter, negrul de platină şi negrul de paladiu, care se prepară din sărurile acestor metale, prin precipitare cu agenţi reducători, uneori în prezenţa unor substanţe inerte servind ca suporţi (azbest, cărbune, sulfat de bariu). De asemenea se utilizează mult oxidul de platină (PtO_2), care se reduce, în timpul lucrului, în platină fin divizată. Aceşti catalizatori sînt rezistenţi faţă de oxigen şi sînt atît de energici încît acţionează şi la rece. Hidrogenarea se face agitînd substanţa sau soluţia ei, cu catalizatorul, într-un vas comunicînd cu o biuretă gradată umplută cu hidrogen. Se poate astfel măsura volumul hidrogenului intrat în reacţie şi stabili numărul dublelor legături hidrogenate.

Nichelul Raney este un catalizator deosebit de activ, obținut prin tratarea aliajului de nichel și aluminiu (1 : 1) cu hidroxid de sodiu. Acesta dizolvă aluminiul, lăsînd nichelul într-o formă piroforică. Nichelul Raney acționează la rece, întocmai ca platina.

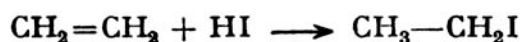
Catalizatorii de hidrogenare sînt inactivați de combinațiile sulfului, fosforului și arsenului, care, chiar în concentrații foarte mici, „îi otrăvesc" (v. mecanismul p. 218).

2. Halogenii se adiționează ușor la legătura dublă a alchenelor și formează dihalogeno-alcani, în care cei doi atomi de halogen sînt legați de doi atomi de carbon vecini. Din etenă se obține dibrometanul:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2Br$$

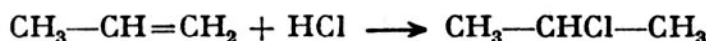
Cel mai ușor se adiționează clorul, cel mai greu, iodul (numai la lumină). Reacția aceasta servește și în chimia analitică fie calitativ, pentru identificarea dublei legături (decolorarea apei de brom), fie cantitativ, pentru titrarea ei cu soluții de brom.

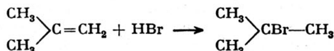
3. Hidracizii se adiționează la dubla legătură formînd monohalogeno-alcani:


$$CH_2{=}CH_2 + HI \longrightarrow CH_3{-}CH_2I$$

În cazul acesta reacționează cel mai ușor acidul iodhidric, cel mai greu acidul clorhidric (catalizatori: $FeCl_3$, $BiCl_3$).

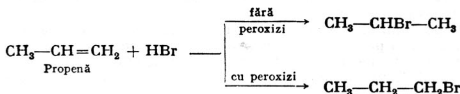
La alchenele cu structură nesimetrică adiția hidracizilor s-ar putea face în două moduri diferite. Atomul de halogen se leagă însă la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen (regula lui Markovnikov, 1870):

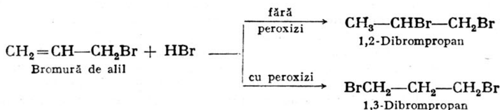

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CHCl{-}CH_3$$


$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HBr \longrightarrow (CH_3)_2CBr{-}CH_3$$

(v. mecanismul acestei reacții, p. 423).

Efectul peroxidic. O excepție interesantă la regula aceasta s-a observat la adiția acidului bromhidric (nu și a acizilor fluorhidric, clorhidric și iodhidric), la alchenele avînd o grupă marginală $=CH_2$. Cînd alchena este perfect pură, în absența aerului, adiția se produce „normal", adică după regula lui Markovnikov. În prezența oxigenului și a luminii ultraviolete sau a urmelor de peroxizi, reacția decurge împotriva regulii, cu viteză mult mai mare (M. S. Kharasch) (v. mecanismul, p. 424):





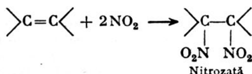
4. Prin tratarea alchenelor cu soluţii diluate de clor sau brom în apă se obţin *halohidrine*. Se admite, de obicei, că reactantul activ este acidul hipohalogenos, ce se formează în soluţie. Din etenă şi apă de clor se obţine *etilenclorhidrina:*

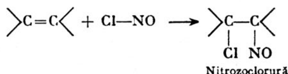
(v. mecanismul acestei reacţii, p. 423).

5. Acidul sulfuric are proprietatea de a absorbi alchenele şi a da sulfaţii acizi ai alcoolilor. Din etenă şi acid sulfuric se obţine sulfatul acid de etil:

Reacţia serveşte în analiza gazelor, pentru a separa alchenele gazoase din amestecul lor cu alte gaze, şi la prepararea alcoolilor (v. p. 442).

6. Trioxidul de azot, hipoazotida şi clorura de nitrozil se adiţionează uşor la dubla legătură, obţinîndu-se *nitrozite*, *nitrozate* şi *nitrozocloruri*:





În reacţia cu hipoazotidă se obţin, în afară de dinitro-derivaţi, şi nitro-nitriţi, >C(NO$_2$)—C(ONO)<, în care una din grupele NO_2 se adiţionează prin atomul de oxigen.

7. *Complecşi cu metalele tranziţionale.* Alchenele formează complecşi cu următoarele metale tranziţionale, vecine în sistemul periodic: Cu(I), Ag(I), Ru(I), Pd(II), Pt(II). Astfel, azotatul de argint în soluţie concentrată sau solid absoarbe alchenele inferioare (S. Winstein, 1938). Alchenele cu duble legături reactive şi cele cu două duble legături apropiate în spaţiu şi orientate paralel dau complecşi cristalizaţi stabili, cu compoziţia 1 alchenă : 1 $AgNO_3$. Aceşti complecşi pot fi utilizaţi pentru separarea alchenelor de alte hidrocarburi. Absorbţia alchenelor gazoase este ajutată de presiune, iar desorbţia de căldură şi apă.

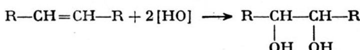
În industrie se utilizează, pentru separarea alchenelor din gaze de cracare, soluţii de clorură cuproasă în amoniac sau mai bine în etanolamină. Alchenele se absorb la presiune mărită (cca. 10 at) şi se desorb la destindere.

De asemenea sînt stabili complecşii alchenelor cu metalele din grupa platinei, ca de ex. sarea lui Zeise (1827), care se obţine cel mai bine (după Cerneaev, 1937), din cloroplatinit de potasiu şi etenă:

Se admite că legătura dintre metal şi alchenă se face prin electronii π ai dublei legături (de unde numele de *complecşi* π, ce se dă acestor compuşi). Este probabil că la această legătură contribuie şi orbitali *d* ai metalului (legătura π folosind un orbital hibrid *dp*).

8. *Oxidarea alchenelor.* Hidrocarburile care conţin duble legături sînt mult mai sensibile faţă de oxidare decît hidrocarburile saturate. Condiţiile în care are loc oxidarea alchenelor pot fi mult variate; produşii de reacţie diferă cu condiţiile de lucru şi cu natura reactanţilor. Vom descrie întîi reacţiile de oxidare la dubla legătură.

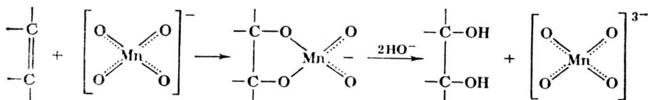
a. Oxidarea cu agenţi oxidanţi. Sub acţiunea permanganatului de potasiu, în soluţie apoasă alcalină, se adiţionează la dubla legătură, în aparenţă, două grupe hidroxil şi se formează un 1,2-diol:



Reacţia aceasta serveşte ca metodă analitică pentru recunoaşterea dublei legături. Pentru aceasta se tratează alchena cu o soluţie alcalină de permanganat (reactivul lui Baeyer), care se decolorează şi depune bioxid de mangan.

Aplicat în condiţii mai energice, în soluţie acidă sau la cald, permanganatul de potasiu produce o rupere a moleculei în locul unde se află dubla legătură.

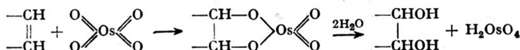
Prin oxidarea alchenelor ciclice, cum este ciclohexena, cu soluţie alcalină de permanganat, se obţin *cis*-dioli (v. p. 462). Aceasta se explică, după o propunere mai veche (G. Wagner, 1895; J. Böeseken, 1921) prin adiţia ionului de permanganat la dubla legătură alchenică, ducînd la formarea unui ester ciclic al unui acid de Mn(V). Acest ester nu poate fi izolat, deoarece trece imediat prin hidroliză în *cis*-diol:



Realitatea acestui mecanism a fost dovedită ulterior prin folosirea de permanganat conţinînd ^{18}O. Oxigenul marcat a fost găsit în întregime în *cis*-diol (K. Wiberg, 1957).

În oxidarea formulată mai sus, alchena cedează doi electroni atomului de mangan. Ionul MnO_4^{3-} (Mn^{V}), de culoare albastră, nestabil, ce ia naştere, reacţionează probabil imediat cu ionul de permanganat, dînd ionul de manganat (Mn^{VI}):

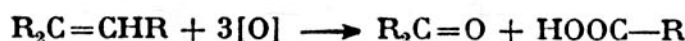
b. Tetroxidul de osmiu este un bun oxidant al dublei legături alchenice, cu care dă, de asemenea, *cis*-dioli:



Mecanismul de mai sus este dovedit prin izolarea esterului ciclic al acidului osmic, sub formă de complex cu două molecule de piridină (R. Criegee, 1936). Consumul de tetroxid de osmiu poate fi mult redus dacă se efectuează oxidarea cu un clorat alcalin, folosindu-se tetroxidul de osmiu numai drept catalizator. Se obţine de asemenea un *cis*-diol.

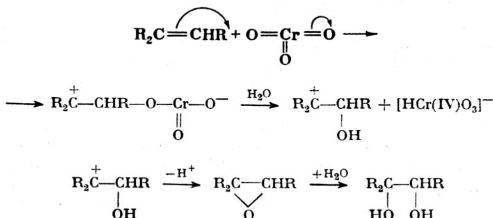
c. Acidul cromic este mult utilizat pentru oxidarea dublei legături alchenice, fie sub formă de soluţie de CrO_3 în acid acetic concentrat, cu sau fără adaos de acid sulfuric, fie sub formă de soluţie apoasă de dicromat de sodiu

sau potasiu, cu acid sulfuric. Prin această reacţie de *degradare oxidativă* se poate determina locul dublei legături în moleculă. Formarea unei cetone dovedeşte prezenţa grupei $R_2C=$, iar a unui acid carboxilic, prezenţa grupei $R-CH=$:



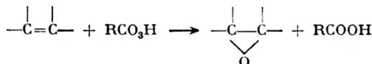
În această reacţie cromul(VI) este redus probabil întîi la crom(IV) şi în continuare la crom(III).

Cercetarea mecanismului oxidării cu acid cromic a dus la concluzia că intermediar se formează un epoxid, care apoi trece într-un 1,2-diol. Aceştia iau naştere probabil dintr-un monoester al acidului cromos, ce trece prin hidroliză într-un carbocation:

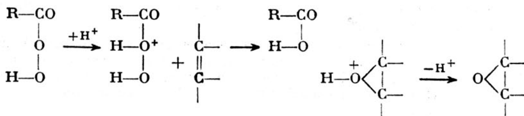


Epoxizi de acest tip au putut fi chiar izolaţi, prin efectuarea oxidării cu anhidridă cromică în soluţie de anhidridă acetică (W. J. Hickinbottom, 1954). Diolii nu pot fi izolaţi fiindcă în soluţie acidă ei sînt oxidaţi mai departe, cu ruperea moleculei, în modul arătat mai sus.

d. Peracizii organici, cum sînt acidul perbenzoic (A. N. Prilejaev, 1909), acidul monoperftalic şi cel mai bine acidul peracetic, oxidează alchenele formînd *epoxizi*:

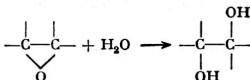


Reacţia este catalizată de acizi şi decurge probabil prin mecanismul următor:



Acidul peracetic, utilizat în această reacţie sub formă de soluţie (nepericuloasă) în acid acetic, se prepară din apă oxigenată (25—90%) şi anhidridă acetică (v. p. 794).

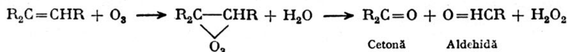
Reacţia poate fi şi astfel condusă (timp mai lung, temperatură mai înaltă), încît în locul epoxidului să se obţină produsul său de hidroliză, adică un diol:



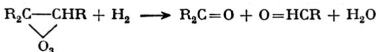
Varianta aceasta a reacţiei este una din cele mai bune metode preparative pentru dioli. Reactivul cel mai avantajos este *acidul performic* (amestec de apă oxigenată şi acid formic). Diolii formaţi astfel din alchene ciclice sînt *trans*-dioli (spre deosebire de cei obţinuţi prin oxidare cu permanganat; v. mai sus), deoarece deschiderea inelului epoxidic are loc cu inversarea configuraţiei (vol. II, „Stereochimia II").

e. Ozonul este un reactiv caracteristic al dublei legături alchenice, mult utilizat pentru degradări oxidative (C. Harries, 1904). Acestea decurg mai blînd şi mai unitar decît cele efectuate cu oxidanţii obişnuiţi şi de aceea sînt mult utilizate pentru stabiliri de structură.

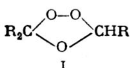
S-a admis multă vreme că alchenele, tratate cu ozon (în dizolvanţi inerţi, ca tetraclorura de carbon sau acetatul de etil), trec în *ozonide*. Acestea sînt descrise ca lichide uleioase sau solide amorfe foarte explozibile, nedistilabile (v. însă mai jos). Tratate în stare brută cu apă caldă, ozonidele se desfac în aldehide sau cetone (sau numai în unul din aceşti produşi, depinzînd de structura alchenei iniţiale):



Pentru a evita unele reacţii secundare, descompunerea finală hidrolitică se înlocuieşte, în practică, printr-o reducere cu bisulfit de sodiu sau mai bine prin hidrogenare catalitică:



Mecanismul reacţiei alchenelor cu ozonul este în realitate mult mai complicat. Structura ozonidelor nu corespunde celei indicate mai sus, ci este (după H. Staudinger, 1925; A. Rieche, 1932) cea corespunzînd formulei I.

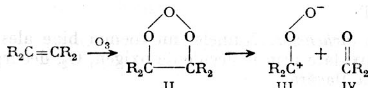


Compuşii de tipul acesta, pentru care s-a convenit să se menţină numele de ozonide, nu provin direct din alchenă şi ozon, ci sînt produşii finali ai reacţiei. Ei se formează numai din alchene conţinînd o grupă RCH=, ce pot da naştere unei aldehide, în cursul reacţiei arătate mai departe.

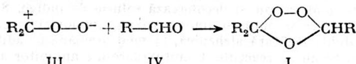
Ozonide de tipul I au fost obţinute pure în reacţia ozonului cu diferite alchene ca: 1-pentena, 1-, 2- şi 3-hexena, stirenul, stilbenul etc. şi au fost preparate şi prin sinteză. Ele sînt substanţe definite, cu puncte de fierbere sau de topire nete. Substanţele considerate înainte drept ozonide erau amestecuri conţinînd peroxizi polimeri, care au într-adevăr proprietăţile descrise în literatura veche.

Se ştie mai demult că ozonul formează întîi cu alchenele *ozonide primare* (numite şi mol-ozonide) care de obicei sînt prea nestabile spre a fi izolate. Numai în cazul *trans*-diterţiar-butiletenei a fost posibil să se obţină, la —75°, ozonida primară. Prin încălzire pînă la —60°, ozonida primară se transformă exoterm în ozonida normală.

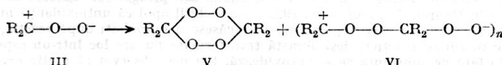
Mecanismul ozonizării alchenelor este după Criegee (1949) următorul. Prin descompunere termică, ozonida primară II dă naştere unei aldehide sau cetone IV şi unui intermediar nestabil III, cu structura unui amfion:



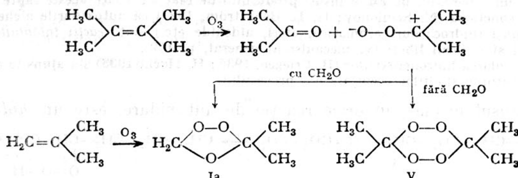
Amfionul III este intermediarul cel mai important al reacţiei. Dacă IV este o aldehidă (R—CHO), ea reacţionează cu amfionul III şi dă ozonida I:



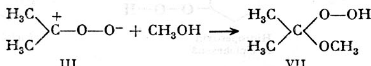
Dacă IV este o cetonă, mai puţin reactivă decît aldehida, nu se formează ozonida I. În acest caz, amfionul III dă un peroxid dimer ciclic V, sau un peroxid polimer VI:



Aşa de ex., la ozonizarea tetrametiletenei se obţine numai acetonă şi peroxidul dimer V. Dacă se adaugă formaldehidă se formează ozonida Ia, aceeaşi care ia naştere la ozonizarea izobutenei:

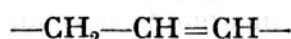


În dizolvanţi protici, cum sînt apa, alcoolii şi acizii carboxilici, reacţia ia un curs diferit: amfionul III reacţionează cu dizolvantul (de ex. cu metanol), dînd hidroperoxizi relativ stabili, izolabili VII, de ex.:



9. *Reacţii de substituţie în poziţie alilică.* În afară de reacţiile de adiţie la dubla legătură a alchenelor, descrise mai sus, au fost observate, în timpul din urmă, şi unele reacţii în care se păstrează dubla legătură şi se substituie

un atom de hidrogen de la grupa CH_2 din poziţia α faţă de ea, numită şi „poziţia alilică“:



$$—CH_2—CH{=}CH—$$

Acest atom de hidrogen este deosebit de reactiv, după cum se vede şi din energia sa de legătură anormal de mică (p. 140). Se descriu mai jos cîteva reacţii de acest tip.

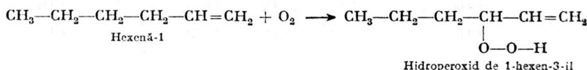
a. Autoxidarea alchenelor. Numele, nu tocmai bine ales, de autoxidări, se dă reacţiilor de oxidare prin molecule de oxigen, O_2, decurgînd la temperatura obişnuită, fără flacără.

Lucrările de pionierat ale lui Bach şi Engler (1897) au arătat că unele alchene lichide (de ex. uleiul de terebentină), după ce au fost expuse cîtva timp la aer, conţin o substanţă nestabilă cu proprietăţi puternic oxidante, ce pune în libertate iod din iodură de potasiu, transformă acidul arsenios în acid arsenic şi decolorează soluţia de indigo. S-a admis multă vreme că aceste proprietăţi oxidante se datoresc unor peroxizi („moloxizi“) rezultaţi din adiţia unei molecule de oxigen la dubla legătură alchenică, în mod asemănător adiţiei moleculei de ozon.

S-a observat mai tîrziu că reacţiile de autoxidare ale anumitor alchene sînt însoţite de formare de polimeri (de ex. de formare de „gume“, în benzina de cracare expusă acţiunii aerului şi luminii) şi că atît reacţiile de autoxidare cît şi cele de polimerizare, ce le însoţesc, sînt împiedicate sau întîrziate mult prin adăugarea, în mici cantităţi (de ordinul 0,1 % sau mai puţin), a unor substanţe reducătoare cum sînt hidrochinona sau pirogalolul; acestea au fost numite *antioxidanţi* (Ch. Moureu, Ch. Dufraisse, 1922). S-a stabilit apoi că antioxidanţii nu sînt „catalizatori negativi“ cum se crezuse, căci nu se regăsesc neschimbaţi după reacţie, ci se transformă chimic în cursul reacţiei, deşi această transformare nu are loc într-un raport stoechiometric simplu faţă de substanţa ce se autoxidează. S-a mai observat că multe reacţii de autoxidare sînt *accelerate de lumina* vizibilă sau ultravioletă. În sfîrşit, în multe reacţii de autoxidare, alchena în contact cu oxigenul nu reacţionează în aparenţă deloc un interval de timp, numit *perioadă de inducţie*, după care reacţia începe brusc cu viteza ei normală. Perioada de inducţie poate fi suprimată şi, în general, reacţiile de autoxidare pot fi mult accelerate prin adăugarea unui peroxid, de ex. a însuşi produsului de reacţie. Toate aceste fapte neobişnuite au dus la concluzia (N. Semionov; H. L. Bäckström, 1927) că autoxidările alchenelor şi ale altor compuşi (hidrocarburi aromatice, eteri, aldehide etc.) sînt *reacţii înlănţuite* decurgînd prin atomi şi radicali liberi (v. mecanismul general, p. 179).

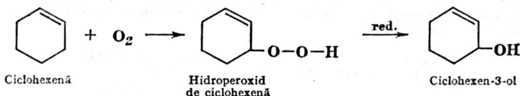
Prin izolarea hidroperoxizilor (R. Criegee, 1935; H. Hock, 1938) s-a ajuns în sfîrşit la cunoaşterea tuturor stadiilor esenţiale ale procesului.

Produsul primar, în orice reacţie de autoxidare, este un *hidroperoxid*:



$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2 + O_2 \longrightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH(O—O—H)—CH{=}CH_2$$

Hexenă-1 — Hidroperoxid de 1-hexen-3-il

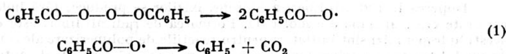


Ciclohexenă — Hidroperoxid de ciclohexenă — Ciclohexen-3-ol

Aceşti hidroperoxizi sînt suficient de stabili pentru a putea fi izolaţi în stare pură, prin distilare în vid. Structura lor a fost stabilită prin diferite reacţii, de ex. prin transformarea lor în alcooli nesaturaţi, cu ajutorul unor agenţi reducători (de ex. sulfitul de sodiu). Dubla legătură din hidroperoxizi

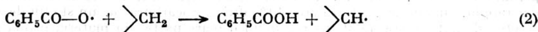
se recunoaşte prin adiţie de brom. (Despre alte reacţii ale hidroperoxizilor, v. cap. „Hidroperoxizi şi peroxizi".)

Cercetarea cinetică a arătat că cele mai multe autoxidări sînt reacţii înlănţuite *autocatalizate* (adică accelerate prin propriul lor produs de reacţie). Autoxidările pot fi iniţiate de *promotori*, adică de substanţe care dau naştere unor radicali liberi prin descompunere termică. Un astfel de promotor, mult utilizat, este peroxidul de benzoil:



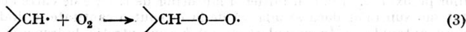
$$C_6H_5CO{-}O{-}O{-}OCC_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5CO{-}O\cdot$$
$$C_6H_5CO{-}O\cdot \longrightarrow C_6H_5\cdot + CO_2 \qquad (1)$$

Radicalul liber, iniţiator de lanţuri de reacţie, extrage un atom de hidrogen de la grupa CH sau CH_2 cea mai reactivă din moleculă (grupa CH_2 alilică, în cazul alchenelor):

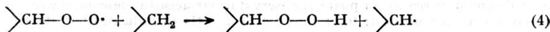


$$C_6H_5CO{-}O\cdot + {>}CH_2 \longrightarrow C_6H_5COOH + {>}CH\cdot \qquad (2)$$

În modul acesta ia naştere un radical liber al alchenei. Acesta se combină cu o moleculă de oxigen, dînd naştere unui radical liber al hidroperoxidului, capabil să extragă un atom de hidrogen dintr-o nouă moleculă de alchenă:

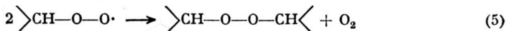


$${>}CH\cdot + O_2 \longrightarrow {>}CH{-}O{-}O\cdot \qquad (3)$$



$${>}CH{-}O{-}O\cdot + {>}CH_2 \longrightarrow {>}CH{-}O{-}O{-}H + {>}CH\cdot \qquad (4)$$

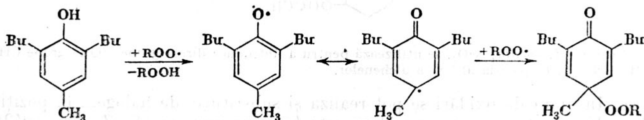
Reacţiile 3 şi 4 se repetă de un număr mare de ori, constituind lanţul de reacţii propriu-zis. Reacţiile de întrerupere au loc prin combinarea a cîte doi radicali. Cum viteza reacţiei 3 este mult mai mare decît a reacţiei 4, radicalul predominant în sistem este ${>}CHOO\cdot$. În consecinţă, reacţia de întrerupere cea mai frecventă este:



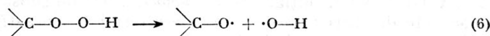
$$2\,{>}CH{-}O{-}O\cdot \longrightarrow {>}CH{-}O{-}O{-}CH{<} + O_2 \qquad (5)$$

Inhibitorii sînt substanţe care reacţionează cu radicalii peroxidici, ROO•, intermediari, împiedicînd astfel instituirea unui lanţ de reacţii.

Printre inhibitori se numără fenoli care cedează un atom de hidrogen radicalului liber peroxidic, transformîndu-se în radicali liberi săraci în energie (stabilizaţi prin conjugare). Aceştia nu pot iniţia lanţuri noi de reacţii ci se stabilizează, la rîndul lor, numai prin reacţii cu alţi radicali. Inhibitori buni de reacţie sînt fenolii trisubstituiţi, după cum se vede din următorul exemplu (Bu = $(CH_3)_3C$):



Natura autocatalitică a reacțiilor de autoxidare se explică prin aceea că însuși hidroperoxidul format în reacție joacă rolul atribuit promotorului (peroxidului de benzoil) în reacția 1 (de la p. 259). Descompunerea termică a unei mici proporții din hidroperoxidul format în reacție dă naștere radicalilor liberi necesari inițierii de lanțuri de reacție (S. Medvedev, W. A. Waters):

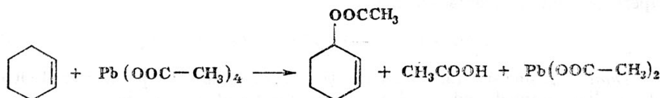


Ruperea în radicali liberi a hidroperoxizilor se produce, fără îndoială, la legătura O—O, care este cea mai slabă din moleculă. Formarea de radicali liberi este dovedită prin faptul că acești hidroperoxizi sînt inițiatori pentru reacțiile de polimerizare ale compușilor vinilici (p. 265). În modul acesta se explică faptul semnalat mai sus, că reacțiile de autoxidare sînt adesea însoțite de polimerizări, ambele aceste reacții fiind de asemenea oprite de aceiași inhibitori.

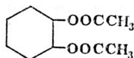
O reacție de autoxidare (în absența unui promotor) are deci patru stadii distincte: *a.* o perioadă de inducție, de cîteva ore, în care conținutul în hidroperoxid al lichidului crește foarte încet; *b.* un stadiu autocatalitic, în care reacția se accelerează, pînă ce conținutul în hidroperoxid atinge cca. 5 %; *c.* un stadiu de viteză staționară, în care absorbția de O_2 este constantă, dar rapidă, pînă ce se oxidează 30—40 % din hidrocarbură; *d.* un stadiu de descreștere a vitezei reacției de autoxidare, la sfîrșit rămînînd o mare parte din materia primă nereacționată.

Formarea hidroperoxidului în stadiul *a* nu este cunoscută prea bine. Ea are loc fie prin reacție fotochimică, fie printr-o reacție directă, foarte înceată, a alchenei cu molecule O_2 activate termic. (Perioada de inducție se datorește în multe cazuri unui inhibitor accidental, conținut în substanță în cantități imperceptibile, și care captează radicalii peroxidici pe măsură ce ei se formează. După cum s-a arătat, prezența inhibitorului nu împiedică formarea radicalilor peroxidici, ci numai inițierea lanțurilor de reacție de către aceștia.) Stadiul *a* poate fi scurtat sau suprimat dacă se adaugă de la început o cantitate de hidroperoxid în hidrocarbura supusă autoxidării. În cursul stadiului *b* concentrația hidroperoxidului este încă atît de mică încît descompunerea sa nu poate fi observată, dar această descompunere se accentuează odată cu creșterea concentrației; în stadiul *c* concentrația în radicali liberi de tip $>CH^\cdot$ devine atît de mare, încît reacția de întrerupere prin împreunarea acestor radicali devine preponderentă, iar viteza reacției de autoxidare scade.

b. Tetraacetatul de plumb dizolvat în acid acetic (sau soluția obținută din miniu, Pb_3O_4, și acid acetic anhidru) este un reactiv cu ajutorul căruia se pot introduce grupe acetoxi (CH_3COO) la grupa CH_2 reactivă (O. Dimroth, 1920; R. Criegee):



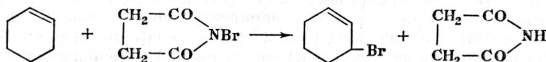
Alături de acetoxi-ciclohexenă, se formează în cantități mai mici și produsul de adiție la dubla legătură:



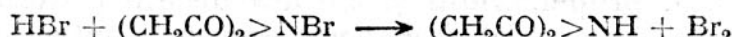
Bioxidul de seleniu, SeO_2, se utilizează pentru a introduce direct grupe HO la grupe CH_2 reactive, de ex. în poziția alilică a alchenelor.

c. În afară de oxidări se pot realiza și substituții de halogen, în poziție alilică. Un reactiv prețios în sinteze este *bromsuccinimida* (K. Ziegler, 1942).

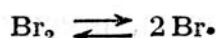
Reacţia are loc în soluţie de tetraclorură de carbon, la temperatura de fierbere a acesteia:



Reacţia decurge prin lanţuri de reacţie. Mecanismul probabil este următorul: bromsuccinimida serveşte numai pentru a pune în libertate brom molecular, *în concentraţie foarte mică*, prin reacţie cu acid bromhidric format în reacţie (Goldfinger, 1956; Tedder, 1961):

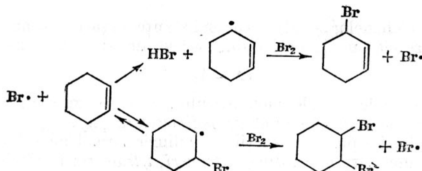


$$HBr + (CH_2CO)_2{>}NBr \longrightarrow (CH_2CO)_2{>}NH + Br_2$$



$$Br_2 \rightleftharpoons 2\,Br\cdot$$

Concentraţia mică de brom este esenţială din motivul următor. Atomii liberi de brom pot reacţiona cu alchenele prin două reacţii diferite, competitive: extragere de hidrogen şi adiţie homolitică la dubla legătură. La concentraţie mică de brom este preferată prima; a doua fiind reversibilă nu duce la produsul de adiţie decît atunci cînd bromul este în concentraţie mare (Walling, 1963):



În prezenţă de acizi tari sau de catalizatori electrofili ($ZnCl_2$, $AlCl_3$), bromsuccinimida poate reacţiona şi după un mecanism ionic; în aceste condiţii se produce adiţie la dubla legătură.

Reacţiile de substituţie în poziţie alilică ale alchenelor sînt toate reacţii prin atomi şi radicali liberi; reacţiile de adiţie la dubla legătură au de cele mai multe ori mecanism ionic, dar este posibil, în unele cazuri, şi mecanismul prin atomi şi radicali liberi.

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. Cea mai importantă sursă industrială de alchene inferioare este un produs secundar al industriei de petrol, *gazul de cracare*. Acesta conţine, în afară de alcanii $C_1—C_4$, alchenele inferioare: etena, propena şi butenele. Pentru a putea fi utilizate, aceste alchene trebuie separate, în stare mai mult sau mai puţin pură, din gazul de cracare. Separarea aceasta, relativ grea, se efectuează: prin distilare fracţionată (sub presiune, la temperatură scăzută), prin absorbţie în fracţiuni mai grele de petrol, urmată de desorbţie fracţionată, prin adsorbţie selectivă pe adsor-

banţi solizi (de ex. pe cărbune activ), urmată de asemenea de desorbţie fracţionată, sau prin combinare chimică (de ex. prin formare de complecşi ai etenei cu soluţii de săruri cuproase, complecşi stabili numai la presiune mare).

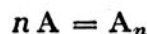
Etena se mai obţine şi prin descompunerea termică a etanului sau propanului. Cantităţi mari de etenă (cca. 2,5%) sînt conţinute în gazul de cocserie, din care se izolează prin lichefiere, în instalaţii asemănătoare cu cele pentru produs aer lichid, urmată de distilare fracţionată.

Etena (de puritate pînă la 98%) obţinută din gaze de petrol serveşte ca materie primă pentru o serie de produşi, printre care cei mai importanţi sînt: polietena, etanolul, cloretanul, dicloretanul, etilenclorhidrina, etilenoxidul şi glicolul. Din *propenă* se fabrică, pe scară mare, izopropanolul (care se trece în acetonă), propenoxidul şi clorura de alil (intermediari în sinteza glicerinei). *Butenele*, în special *izobutena*, servesc pentru obţinerea de polimeri macromoleculari sau de dimeri, precum şi ca materie primă în reacţii de alchilare ale alcanilor.

Industria aşa-numită *petrochimică* ce a luat astfel naştere, pe bază de alchene izolate din petrol, întrece astăzi în importanţă industria bazată pe prelucrarea gudroanelor cărbunilor de pămînt.

Polimerizarea alchenelor

Moleculele alchenelor şi ale altor substanţe nesaturate au proprietatea de a se uni între ele cu ajutorul dublelor legături şi de a forma *polimeri*:



$$n\,A = A_n$$

Numărul de molecule ale monomerului, care se împreunează pentru a forma polimerul, se numeşte *grad de polimerizare (n)*.

Se disting două tipuri de reacţii de polimerizare. Unele duc la polimeri cu grade de polimerizare mici: *dimeri*, *trimeri*, *tetrameri*; în altele iau naştere *polimeri înalţi* sau *macromoleculari* (n = cîteva sute sau mii). Aceste două tipuri de reacţii de polimerizare au mecanisme diferite, după cum rezultă din consideraţii cinetice simple şi din observaţii experimentale.

Cel mai simplu mecanism imaginabil pentru o reacţie de polimerizare este acela în care moleculele dimerului iau naştere prin ciocnirea a două molecule de monomer, după schema obişnuită a reacţiilor bimoleculare, iar moleculele trimerului, prin ciocnirea bimoleculară dintre o moleculă de dimer şi una de monomer. (Se ştie că ciocnirile trimoleculare sînt rare, aşa că este improbabil ca trimerul să ia naştere prin ciocnirea simultană a trei molecule de monomer; tetramerul în nici un caz nu s-ar putea forma prin ciocnire tetramoleculară.) Admiţînd că acest mecanism prin ciocniri bimoleculare este cel real, urmează că formarea trimerului nu poate fi perceptibilă decît în momentul cînd concentraţia dimerului în amestec ajunge la valori apreciabile (căci viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia reactanţilor, v. p. 157). De asemenea, tetramerul nu începe să se formeze decît în momentul cînd amestecul conţine o cantitate oarecare de trimer etc. Pe măsură însă ce concentraţia acestor polimeri creşte, concentraţia monomerului,

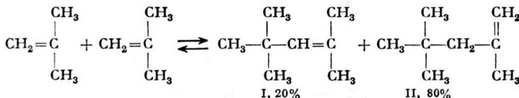
din care ei provin, scade. Este evident că prin acest mecanism de *polimerizare pas cu pas* sau *polimerizare prin reacții consecutive* nu se poate ajunge la un polimer macromolecular. În ipoteza că viteza de formare a trimerului este egală cu a dimerului, iar a tetramerului cu a trimerului etc., se calculează că decamerul va exista într-o concentrație de numai 0,5% în momentul cînd monomerul practic a dispărut. În realitate, în multe polimerizări de acest tip predomină dimerul și trimerul și nu se formează decît puțini polimeri cu $n > 5—6$.

Mecanismul reacțiilor în care se formează polimerii macromoleculari este diferit de acesta, după cum reiese din unele caracteristici ale acestor reacții. Astfel, în polimerizarea spontană (fără promotor) a stirenului, la 100°, polimerul format după prima oră de încălzire (cînd s-a transformat numai 2% din monomer) și polimerul izolat aproape de sfîrșitul reacției (cînd s-a transformat 80% din monomer) au practic același grad de polimerizare (cca. 1900). Monomerul se transformă deci direct în polimerul definitiv. Nu se observă formarea de polimeri cu grade de polimerizare intermediare; în tot cursul polimerizării, stirenul neintrat în reacție este monomer pur. Pe de altă parte, polimerizările de acest fel pot fi inițiate prin lumină ultravioletă sau prin promotori și ele pot fi oprite prin inhibitori. De aici rezultă că aceste reacții sînt *polimerizări prin reacții înlănțuite radicalice.*

Reacția de polimerizare a alchenelor (în cazul izobutenei, cu acid sulfuric) a fost descoperită de A. M. Butlerov (1873). Structura macromoleculară a polimerilor înalți a fost recunoscută de H. Staudinger (1925), care a dovedit că moleculele monomerului sînt legate între ele, în polimer, prin covalențe și nu prin forțe de atracție fizice nedefinite, cum se credea pînă atunci. În 1930, a fost elucidat mecanismul de reacție înlănțuită al polimerizării macromoleculare a alchenelor. Aceste descoperiri teoretice fundamentale au făcut posibilă dezvoltarea vertiginoasă a industriei maselor plastice și a fibrelor sintetice, ce a urmat.

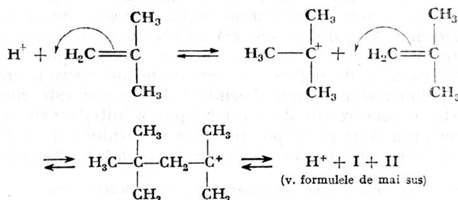
Polimerizări prin reacții consecutive ionice. Alchenele inferioare se polimerizează la temperatura camerei (sau la 0°), sub acțiunea catalitică a acizilor minerali tari (de ex. a acidului sulfuric). Acizii mai slabi necesită o temperatură mai înaltă (de ex. cca. 200°, în cazul acidului fosforic). Catalizatori buni de polimerizare sînt și silicații de aluminiu naturali (bentonită activată prin încălzire cu acizi tari) sau sintetici (de felul celor folosiți în cracarea catalitică a petrolului, v. p. 402); aceștia acționează în cataliză heterogenă asupra alchenei gazoase, la cca. 200°.

În cazul izobutenei se formează un dimer, *diizobutena* (diizobutilena) care este un amestec de doi izomeri, deosebiți prin locul dublei legături:



Reacția este reversibilă; proporția dintre cei doi dimeri izomeri este rezultatul unui echilibru chimic. În afară de acești dimeri se formează și un trimer (amestec de patru izomeri), un tetramer etc.

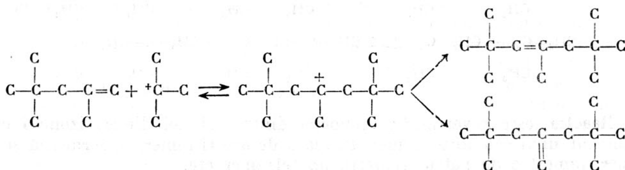
Reacţiile de polimerizare de acest tip sînt catalize prin acizi tari. Acţiunea catalizatorului acid constă în cedarea unui proton care se leagă de electronii π ai dublei legături, deplasaţi către unul din atomii de carbon ai acesteia (v. p. 199); se formează astfel un ion organic pozitiv sau *carbocation* al monomerului. Acest ion intermediar, cu un orbital vacant la carbon, poate adiţiona o nouă moleculă de alchenă (în care are loc o deplasare electromeră asemănătoare celei dintîi); se formează astfel carbocationul dimerului. Acesta se stabilizează eliminînd un proton de la una din grupele CH_3 sau CH_2 vecine cu atomul pozitiv (căci aceşti protoni sînt respinşi de sarcina pozitivă), dînd naştere unei duble legături (F. C. Whitmore, 1932):



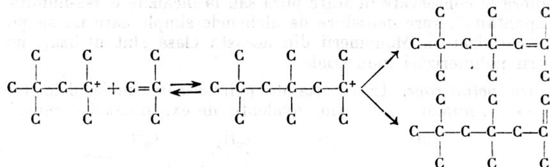
Protonul eliminat din carbocationul dimerului este fireşte transferat anionului acidului iniţial, regenerînd astfel catalizatorul. Deplasarea de electroni în alchena la care se adiţionează un proton sau un carbocation se produce întotdeauna în aşa mod încît sarcina pozitivă să apară la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen, deci la atomul terţiar, ca în cazul formulat mai sus, sau la un atom de carbon secundar, în lipsa unuia terţiar. Cu alte cuvinte: carbocationii terţiari sînt mai stabili decît cei secundari, iar aceştia decît cei primari.

Reacţiile acestea de polimerizare sînt reversibile: prin acceptarea unui proton cedat de catalizatorul acid, dimerii I şi II dau acelaşi carbocation ca în reacţia de formare etc.

Cei patru izomeri ai triizobutenei, despre care s-a vorbit mai sus, se formează prin două reacţii decurgînd paralel: una între dimerul II şi carbocationul monomerului:

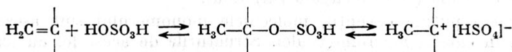


alta între carbocationul dimerului și izobutenă:



Aceste două reacții au loc în proporția 9 : 1. O altă reacție imaginabilă, adiția între dimerul I și carbocationul monomerului, nu are loc în realitate; sub acțiunea acidului, dimerul I se transformă în carbocationul dimerului și apoi în dimerul II, care reacționează mai ușor după schema întîi de mai sus. La alchenele superioare, reacția de polimerizare se complică încă și mai mult prin izomerizări produse de catalizatorul acid.

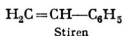
Reacția efectivă diferă puțin de formularea de mai sus prin aceea că ionii intermediari nu apar liberi, ca particule cu existență cinetică independentă, fiindcă mediul de reacție este practic nepolar și deci incapabil să solvateze acești ioni (v. p. 193). Între alchenă și acid se formează un ester, care este însă parțial ionizat:

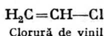


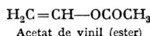
Ionii formați în proporție mică rămîn împreunați, sub formă de *perechi de ioni*, și se despart numai în momentul reacției (v. și cap. „Cationi și anioni organici").

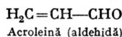
Dintre alchenele simple, etena nu se polimerizează sub acțiunea catalitică a acizilor tari, din cauza nestabilității carbocationului primar care ar trebui să ia naștere. În cataliză acidă se polimerizează alchenele cu formula generală $H_2C{=}CHR$ și, mai ușor, cele cu formula $H_2C{=}CR_2$ (în care R este un radical alchil, CH_3, C_2H_5 etc.). Alchenele cu formula $RHC{=}CHR$ se polimerizează mai greu decît izomerii lor cu grupă $CH_2{=}$ marginală. Alchenele cu trei sau patru substituenți la atomii de carbon ai dublei legături se polimerizează și mai greu, probabil din cauza volumului mare al acestor substituenți, care îngreuiază accesul celuilalt reactant (împiedicare sterică).

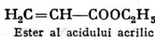
Polimerizări prin reacții înlănțuite. *Monomeri.* Unele alchene au o tendință deosebit de mare de a se polimeriza prin reacții înlănțuite, formînd *macromolecule.* Reacționează astfel compușii care conțin grupa $H_2C{=}CH-$, numită *grupa vinil*, sau unii compuși cu formula generală $H_2C{=}CR_2$, de ex.:

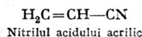

Stiren

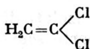

Clorură de vinil

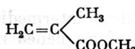

Acetat de vinil (ester)


Acroleină (aldehidă)


Ester al acidului acrilic

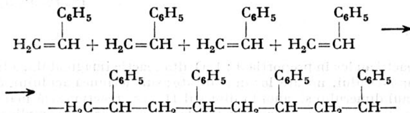

Nitrilul acidului acrilic


Dicloretenă nesim.


Ester al acidului metacrilic

Unii dintre compuşii de acest tip, de ex. stirenul şi esterul acidului metacrilic, suferă la conservare în stare pură sau la încălzire o aşa-numită „polimerizare spontană", spre deosebire de alchenele simple care nu se polimerizează fără catalizatori. Monomerii din această clasă sînt utilizaţi pe scară mare pentru polimerizări industriale.

Structura polimerilor. În reacţia de polimerizare, moleculele monomerului se unesc în număr mare, prin covalenţe, de ex. în cazul stirenului:



Valenţele marginale se saturează în mod diferit, după metoda de polimerizare folosită (p. 269). Macromolecula formată are una din dimensiuni mult mai mare decît monomerul, celelalte două dimensiuni rămînînd identice cu ale acestuia (*macromoleculă filiformă*).

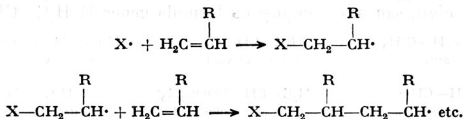
Cu foarte puţine excepţii, moleculele monomerului sînt aşezate „cap la coadă", în catena macromoleculei. Structurile de acest fel au fost determinate prin reacţii de descompunere termică (de ex. prin formare de $C_6H_5CH_2CH_2CH_2C_6H_5$, alături de stiren, la încălzirea polistirenului) sau prin reacţii de oxidare (în cazul alcoolului polivinilic).

Cele mai obişnuite sînt reacţiile de polimerizare prin *lanţuri radicalice*. În afară de acestea se mai cunosc şi reacţii de polimerizare prin *lanţuri ionice* (p. 274). Cum cele dintîi au fost mult mai bine studiate, ele vor fi descrise în primul rînd.

Polimerizări prin mecanism radicalic. Ca în orice reacţie înlănţuită (v. şi p. 181) se disting, în toate reacţiile de polimerizare, trei stadii principale:

1. *Reacţia de iniţiere*, în care se produce un radical liber iniţial, X (o moleculă cu un electron impar la unul din atomii ei).

2. *Reacţia de propagare* sau de creştere, în care radicalul iniţial se combină cu molecule de monomer, spre a forma noi radicali din ce în ce mai mari:



Aceşti radicali liberi intermediari nu pot fi izolaţi din cauza marii lor reactivităţi. Viaţa unui asemenea radical este foarte scurtă; reacţiile lanţului se repetă în succesiune foarte rapidă.

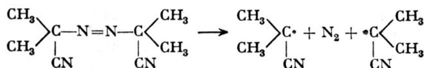
3. *Reacția de întrerupere* sau de încetare, în care radicalul polimer pierde starea sa de radical, devenind un polimer „mort", adică o macromoleculă.

Mecanismul acesta prin radicali liberi este dovedit printr-un număr mare de fapte experimentale, ce se pot rezuma astfel.

Reacția de inițiere. Cel mai ușor se controlează o reacție de polimerizare prin folosire de *promotori*, adică de substanțe care la temperatura de reacție se descompun cu viteză mică în radicali liberi. Unul din promotorii des întrebuințați este peroxidul de benzoil, care se descompune, după cum s-a arătat (p. 259), în radicalii liberi $C_6H_5COO\cdot$ și $C_6H_5\cdot$. Esterii peracizilor, cum este perbenzoatul de *terț*-butil, disociază în mod similar în radicali liberi:

$$C_6H_5CO{-}OOC(CH_3)_3 \longrightarrow C_6H_5COO\cdot + \cdot OC(CH_3)_3$$

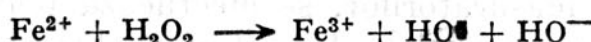
Mult utilizat este și un azo-derivat alifatic, azoizobutironitrilul, care se descompune încet, pe la 80—100°:



Mecanismul de mai sus al reacției de propagare presupune încorporarea unui fragment din molecula promotorului în macromolecula polimerului. Această prevedere a teoriei s-a putut verifica experimental într-un număr mare de cazuri.

Astfel, folosindu-se drept promotor în polimerizarea stirenului peroxidul de *p*-brombenzoil (care dă naștere radicalilor *p*-$BrC_6H_4COO\cdot$ și *p*-$BrC_6H_4\cdot$) sau *p*-brombenzen-diazoacidul (care de asemenea dă naștere radicalului *p*-$BrC_6H_4\cdot$) și dozîndu-se bromul în polimerul obținut, măsurîndu-se pe de altă parte gradul de polimerizare al polimerului obținut (printr-una din metodele descrise mai departe) s-a ajuns la rezultatul că fiecare macromoleculă de polimer conține un radical provenit din descompunerea promotorului.

În tehnică este mult utilizată *metoda polimerizării redox.* Aceasta constă în faptul că inițierea este provocată de radicali liberi ce iau naștere în cursul unei reacții de oxido-reducere. De obicei, sistemul redox folosit este un peroxid, ca apa oxigenată, sau ionul de persulfat, și ionul unui metal tranzițional, capabil să cedeze un electron. Un astfel de sistem este reactivul Fenton, utilizat de mult (1894) în chimia preparativă, compus din apă oxigenată și sulfat feros. Între acești compuși, după Haber și Weiss (1932), se petrece reacția:



$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + HO^-$$

Radicalul hidroxil este inițiatorul propriu-zis al lanțului de reacții. Inițiatorii redox măresc atît de mult viteza de reacție încît este posibil să se lucreze la temperatură mult mai joasă decît cu inițiatorii obișnuiți. Metoda se aplică la polimerizările în emulsie (apoasă), în special pentru producția cauciucului sintetic (W. Kern, în jurul anului 1940).

Reacţiile de polimerizare pot fi iniţiate şi prin agenţi fizici, căldură sau lumină. Din unele consideraţii energetice şi cinetice rezultă că *polimerizarea termică* (sau spontană) este iniţiată prin ciocnirea bimoleculară a două molecule de monomer, activate termic, printr-un mecanism nelămurit încă bine.

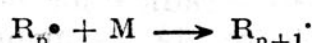
Polimerizarea fotochimică a fost observată la mulţi monomeri vinilici. S-a stabilit că fiecare cuantă de lumină absorbită dă naştere unei molecule de polimer, desigur prin radicali liberi intermediari, ştiut fiind că lumina produce uşor descompuneri homolitice.

Reacţia de propagare. Reacţiile de polimerizare sînt exoterme. Redăm, pentru cîţiva polimeri, căldurile de reacţie (măsurate direct calorimetric sau calculate din căldurile de ardere ale monomerilor şi polimerilor respectivi); de asemenea se indică constantele de viteză, k, ale reacţiilor de polimerizare, la 60° (în $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) (Walling; Bamford şi Jenkins):

	kcal/mol	k
Acetat de vinil	21,3	3700
Acrilat de metil	18,7	2090
Acrilonitril	17,3	1960
Stiren	16,4	176
Metacrilat de metil	13,0	734

Se observă un oarecare paralelism între căldurile de reacţie şi vitezele de reacţie.

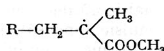
Reacţiile de propagare (adiţiile radicalilor în curs de creştere la moleculele de monomer):



$$R_n\bullet + M \longrightarrow R_{n+1}\bullet$$

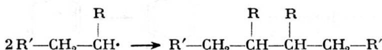
au energii de activare mici (cca. 5 kcal/mol), cum au dealtfel reacţiile tuturor radicalilor liberi. Aceasta explică marea viteză a reacţiei de propagare. Energie de activare mică au şi reacţiile de întrerupere, în timp ce reacţiile de iniţiere au energii de activare mult mai mari, căci în aceste reacţii se rupe o legătură covalentă ($E = 22$ kcal/mol la polimerizarea metacrilatului de metil şi 30 kcal/mol la stiren).

Viaţa radicalilor liberi iniţiatori de lanţuri de polimerizare este foarte scurtă, timpul de înjumătăţire, în medii inerte, fiind de $10^{-11}-10^{-9}$ secunde. Din cauza aceasta concentraţia macroradicalilor în curs de creştere rămîne foarte mică. Despre aceşti radicali se pot obţine informaţii prin metoda rezonanţei electronice de spin (Ingram, 1958; Whiffen, 1959). Pentru a realiza concentraţia necesară măsurătorilor, se efectuează polimerizarea în sisteme rigide, precipitate, geluri sau sticle. Una din concluzii este că macroradicalul obţinut din metacrilat de metil are, în concordanţă cu construcţia „cap la coadă" a macromoleculei, structura:

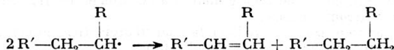


Adiţia unui radical liber la dubla legătură vinilică este o reacţie reversibilă. Aceasta explică depolimerizarea multor polimeri înalţi, la temperatură ridicată. Astfel, polimetacrilatul de metil se transformă aproape complet în monomer la 300°; polistirenul distilat uscat dă, pe lîngă stiren, şi alţi produşi de descompunere.

Reacţii de întrerupere. Măsurătorile cinetice (v. mai jos) arată că viteza reacţiei de întrerupere (în absenţa inhibitorilor) este de ordinul II faţă de radicalul polimer. Această reacţie are deci loc prin ciocnire bimoleculară între două molecule de radical polimer. O asemenea reacţie poate avea loc în două moduri diferite, anume prin *dimerizare*:

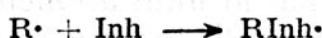


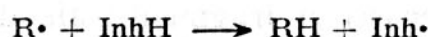
sau prin *disproporţionare*, adică prin transferul unui atom de hidrogen între doi radicali:



În unele reacţii de polimerizare s-a putut dovedi primul mecanism. Astfel, la polimerizarea metacrilatului de metil cu azoizobutironitril marcat cu izotopul ^{14}C la grupa CN, s-a putut dovedi că macromolecula conţine două resturi de promotor şi provine deci din împreunarea a doi macroradicali.

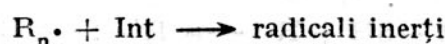
Inhibitori. Există substanţe care, adăugate într-un monomer lichid, în proporţie mică sau foarte mică (ajungînd pînă la 0,01%) împiedică polimerizarea. Aceşti *inhibitori* (Inh sau InhH) reacţionează cu radicalul iniţial R· fie adiţionîndu-l, fie cedîndu-i un atom de hidrogen:





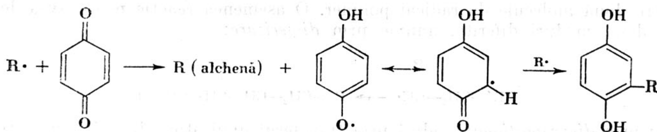
În ambele cazuri iau naştere radicali liberi inerţi, incapabili de a reacţiona cu monomerul spre a da naştere unei noi reacţii de polimerizare. Inhibitorul se consumă deci în reacţie, şi anume, de obicei, dispare o moleculă de inhibitor pentru fiecare lanţ de reacţii întrerupt. Fireşte, în momentul cînd inhibitorul este consumat, reacţia de polimerizare începe cu viteza ei normală.

Se numesc *întîrzietori* (Int) substanţe mai puţin eficace decît inhibitorii, care nu împiedică radicalul iniţial R· să reacţioneze cu monomerul M, ba chiar permit radicalului macromolecular să atingă dimensiuni considerabile, dar captează unii din aceşti radicali. Macroradicalul R_n· are deci posibilitatea de a participa la două reacţii concurente, din care una duce la un radical inert:



Printre inhibitorii de polimerizare se numără: hidrochinona (eficace numai în prezența aerului, care o transformă în chinonă), diferite chinone, unii alchil-fenoli (nu însă fenolul simplu), di- și trinitro-derivații aromatici și unele amine secundare aromatice (de ex. fenil-β-naftilamina). În majoritatea lor acești compuși sînt și inhibitori de autoxidare (p. 258).

Chinonele pot acționa în mai multe moduri cu macroradicalii, de ex. ele extrag un atom de hidrogen dintr-un macroradical, pe care îl transformă într-o alchenă stabilă; hidrogenul extras este fixat de unul din atomii de oxigen, dînd un radical aromatic stabilizat prin conjugare. Acesta nu poate iniția un nou lanț de reacții de polimerizare, dar se poate combina cu un alt radical:



S-a putut dovedi experimental încorporarea unei molecule de chinonă în anumiți polimeri. În alte cazuri s-a dovedit că se consumă o moleculă de chinonă pentru fiecare radical inițiator al unei polimerizări macromoleculare.

Nitro-derivații adiționează macroradicali la nucleul aromatic. Aminele secundare aromatice cedează probabil un atom de hidrogen macroradicalului.

Oxigenul molecular (aerul) inhibă sau întîrzie mult unele reacții de polimerizare, ceea ce nu este surprinzător fiind cunoscută marea tendință a radicalilor liberi de a se combina cu molecule O_2. Așa se explică perioada de inducție ce se observă cînd unele polimerizări (de ex. ale acetatului de vinil, metacrilatului de metil și stirenului) sînt efectuate în prezența aerului. S-a stabilit că oxigenul este inclus în catena macromoleculară, care astfel are caracterul unui peroxid macromolecular, de ex., în cazul stirenului, $R—OO—CH_2—CH(C_6H_5)—$.

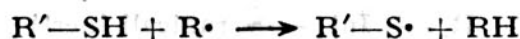
Transfer de lanț. Una din reacțiile caracteristice ale radicalilor liberi în soluție este de a extrage un atom de hidrogen dintr-o moleculă a dizolvantului (p. 376). Prin aceasta radicalul devine o moleculă stabilă, dar molecula dizolvantului se transformă într-un radical liber, capabil de a iniția un nou lanț de reacții. Rezultatul global al unui asemenea *transfer de lanț*, sau *transfer radicalic*, este că gradul de polimerizare este micșorat (viteza de reacție rămînînd aproximativ aceeași) și fragmente ale dizolvantului sînt încorporate în polimer (Medvedev; Flory, 1940).

Atomii de hidrogen din hidrocarburi sînt cedați cu atît mai ușor cu cît legătura C—H este mai slabă și noul radical format este mai stabil. Din hidrocarburile saturate, hidrogenul este cedat în ordinea: terțiar > secundar > primar. Din hidrocarburile nesaturate este cedat hidrogenul din poziția alilică, iar din hidrocarburile aromatice hidrogenul din poziția benzilică.

La polimerizarea stirenului, la 60°, în prezența următoarelor hidrocarburi aromatice, viteza de reacție (constanta de transfer de lanț) variază în ordinea următoare: benzen (1), toluen (7), etilbenzen (37), izopropilbenzen (46), trifenilmetan (194) (Mayo, 1947).

Dacă dizolvantul este CCl_4, radicalul polimer extrage, în mod similar, un atom clor.

Sînt substanțe care cedează hidrogen cu mare ușurință, în schimb dau radicali cu capacitate redusă de a iniția lanțuri de reacții. Printre aceștia se numără mercaptanii (de ex. *n*-butilmercaptanul și *n*-dodecilmercaptanul):



$$R'—SH + R\cdot \longrightarrow R'—S\cdot + RH$$

Asemenea substanţe, chiar în urme, influenţează profund gradul de polimerizare. Din acest motiv sînt mult utilizate în industrie (de ex. în fabricaţia cauciucului sintetic) sub numele de *modificatori* sau *regulatori de polimerizare.*

În reacţiile de transfer de lanţ, descrise mai sus, donorul de atomi de hidrogen poate să fie chiar produsul de reacţie, adică polimerul macromolecular final. În cazul acesta se creează un centru nou radicalic la un atom oarecare al macromoleculei. Acest centru radicalic poate adiţiona molecule de monomer, dînd naştere unui *polimer ramificat.* Fenomenul acesta se observă de ex. la polietena obţinută prin procedeul de polimerizare la presiune înaltă (v. mai departe); produsul de reacţie are macromolecule mult ramificate.

Dacă se polimerizează un monomer în prezenţa unui polimer, obţinut dintr-un monomer diferit, se obţine un polimer ramificat cu catene laterale diferite de catena principală, un aşa-numit *polimer de grefare.*

Cinetica reacţiilor de polimerizare. Cercetările cinetice au contribuit în mare măsură la cunoaşterea mecanismului reacţiilor de polimerizare. Se porneşte de la ipoteza că viteza reacţiei monomerului, M, cu macroradicalul, R·, este independentă de lungimea acestuia. O asemenea comportare este foarte probabilă căci centrul radicalic activ, de la marginea macroradicalului în curs de creştere, este influenţat numai de atomii din imediata sa vecinătate şi aceştia sînt totdeauna aceiaşi, indiferent de lungimea macroradicalului. Cum concentraţia radicalilor, în soluţie, este foarte mică, putem admite că, din punct de vedere cinetic, [R'·] = [R·]. Cele trei reacţii esenţiale ale lanţului sînt deci:

$$\text{Prom.} \longrightarrow R'\cdot \qquad \text{(I)}$$

$$R'\cdot + M \longrightarrow R\cdot \qquad \text{(II)}$$

$$2\,R\cdot \longrightarrow \text{Polimer} \qquad \text{(III)}$$

Admiţînd că promotorul (Prom.) se descompune printr-o reacţie de ordinul I, dînd un radical activ (R'·) care se combină prin reacţii de ordinul II cu molecule de monomer (M), dînd radicali liberi identici din punct de vedere cinetic (R·), şi că reacţia de încetare este o reacţie de ordinul II între doi macroradicali, rezultă următoarele ecuaţii cinetice:

$$\textit{Viteza reacţiei de iniţiere} = k_1[\text{Prom.}] \qquad (1)$$

$$\textit{Viteza reacţiei de propagare} = k_2[R\cdot][M] \qquad (2)$$

$$\textit{Viteza reacţiei de încetare} = k_3[R\cdot]^2 \qquad (3)$$

La tratarea cinetică se poate aplica metoda stării staţionare (p. 165), căci $k_3 \gg k_1$. Deci curînd după începutul reacţiei, se atinge o concentraţie constantă [R·], aşa încît viteza reacţiei de formare şi viteza reacţiei de dispariţie a radicalului reactiv devin egale:

$$k_1[\text{Prom.}] = k_3[R\cdot]^2 \qquad (4)$$

de unde rezultă, pentru concentraţia radicalilor liberi în starea staţionară:

$$[R\cdot] = \sqrt{k_1[\text{Prom.}]/k_3} \qquad (5)$$

Viteza globală a reacţiei de polimerizare, adică viteza cu care dispare monomerul [M], este determinată practic exclusiv de viteza reacţiei de propagare; ea se află introducînd ec. 5 în 2:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[M](k_1/k_3)^{1/2}[\text{Prom.}]^{1/2} \qquad (6)$$

Aşadar, viteza globală de polimerizare (în polimerizări fără transfer de lanţ) este direct proporţională cu concentraţia monomerului (este de ordinul I faţă de monomer) şi cu rădăcina pătrată a concentraţiei promotorului. Cum viteza globală a polimerizării se poate măsura experimental, concluziile acestea ale calculului cinetic se verifică experimental. În cazul unei iniţieri fotochimice, viteza globală este proporţională cu rădăcina pătrată a intensităţii luminii absorbite, ceea ce de asemenea se verifică experimental.

Gradul de polimerizare mediu *n* (p. 278) este egal (în absenţa unei reacţii de transfer de lanţ) cu raportul dintre viteza reacţiei de propagare şi a reacţiei de terminare, pentru că acest raport arată cîte reacţii de propagare se produc (în medie) înainte ca un macroradical să dispară. Vom avea deci, introducînd valoarea [R•] din ecuaţia 5:

$$n = \frac{k_2\,[\mathrm{M}]\,[\mathrm{R}\bullet]}{k_3\,[\mathrm{R}\bullet]^2} = \frac{k_2\,[\mathrm{M}]}{(k_1k_3)^{1/2}[\mathrm{Prom.}]^{1/2}} \qquad (7)$$

După cum se vede, gradul de polimerizare este invers proporţional cu rădăcina pătrată a concentraţiei promotorului (respectiv cu rădăcina pătrată a vitezei reacţiei de iniţiere). În polimerizarea termică a stirenului, viteza reacţiei de iniţiere este exprimată prin $k_1[\mathrm{M}]^2$, adică radicalul iniţial se formează prin ciocnire bimoleculară între două molecule ale monomerului.

În cele de mai sus s-a ignorat faptul că la temperatură înaltă devine semnificativ procesul de depropagare, opus reacţiei II:

$$\mathrm{R}\bullet \longrightarrow \mathrm{R'}\bullet + \mathrm{M}$$

Viteza acestei reacţii creşte cu temperatura. Există o temperatură la care vitezele de propagare şi de depropagare ale lanţului de reacţie sînt egale; aceasta este numită *temperatură de plafonare* (ceiling temperature; Dainton şi Ivin, 1958). La această temperatură, polimerul este în echilibru cu monomerul său, însă numai în prezenţă de centre active de polimerizare (radicali liberi); peste temperatura de plafonare, polimerul este instabil faţă de monomer; sub această temperatură este instabil monomerul. În absenţa de centre active de polimerizare, un polimer este aparent stabil chiar deasupra temperaturii de plafonare (metastabil). Temperatura de plafonare variază puţin şi cu concentraţia monomerului. Pentru polimerii vinilici tehnici curenţi, la 25°, concentraţiile monomerilor la echilibru sînt mici (10^{-6} mol/l la polistiren şi 10^{-3} mol/l la polimetacrilat de metil).

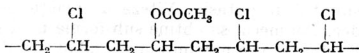
De curînd au fost descoperite metode (de ex. metoda luminării intermitente prin sector rotativ) pentru a măsura vitezele absolute ale reacţiilor elementare intermediare şi concentraţia efectivă a radicalilor în cursul reacţiei. Au fost găsite concentraţii de ordinul 10^{-8}—10^{-9} molare; viaţa unui radical este de ordinul cîtorva secunde, în care timp se adiţionează cîteva mii de molecule de monomer (Melville).

Gradul de polimerizare. Din consideraţiile cinetice de mai sus rezultă că gradul de polimerizare (în polimerizări fără transfer de lanţ) este cu atît mai mare cu cît reacţia de propagare (viteza cu care dispare monomerul) este mai mare şi cu cît viteza reacţiei de iniţiere este mai mică. Aceasta din urmă fiind proporţională cu concentraţia promotorului, descreşterea concentraţiei promotorului duce la o creştere a gradului de polimerizare, în concordanţă cu experienţa curentă.

Gradul de polimerizare depinde şi de temperatură. Viteza reacţiei de propagare, enorm de mare (energie de activare foarte mică) nu variază decît puţin cu temperatura. Din cauza aceasta pot avea loc polimerizări chiar la temperaturi foarte joase, dacă se folosesc promotori speciali sau alte mijloace pentru a genera radicali liberi la aceste temperaturi. Ridicarea temperaturii provoacă creşterea vitezelor reacţiei de iniţiere şi a reacţiei de întrerupere, în timp ce viteza de propagare rămîne aproximativ constantă. De aceea urcarea temperaturii produce în general o scădere a gradului de polimerizare. Gradul de polimerizare este apoi dependent şi de reacţia de transfer de lanţ. Variind aceşti factori este posibil, într-o largă măsură, să se obţină, în practică, gradul de polimerizare voit.

Copolimerizarea. Un amestec de doi monomeri vinilici se poate polimeriza astfel încît să rezulte un *polimer mixt* sau un *copolimer*. Prin polime-

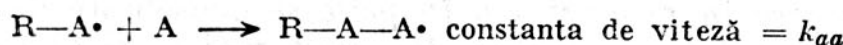
rizarea unui amestec de clorură de vinil cu acetat de vinil se obțin macromolecule de forma:



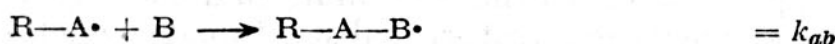
Copolimerii au proprietăți diferite de ale polimerilor obținuți din fiecare din cei doi monomeri în parte și, de asemenea, diferite de ale amestecului acestor polimeri. Se fabrică, din această cauză, mulți copolimeri pentru diferite scopuri practice. Speciile curente de cauciuc sintetic sînt copolimeri ai butadienei cu stiren sau cu nitril acrilic.

Unele perechi de monomeri se copolimerizează ușor, de ex.: clorura de vinil cu acetatul de vinil; stirenul cu butadiena, clorura de vinil cu acrilonitrilul și cu metacrilatul de metil. Alți monomeri, deși polimerizabili separat, nu se copolimerizează, de ex. stirenul cu acetatul de vinil. Alteori se copolimerizează două substanțe, dintre care numai una este aptă să se polimerizeze singură, de ex. diclor- și tricloretena cu acetat de vinil; antracenul, și chiar benzenul, cu butadienă. În sfîrșit se pot copolimeriza chiar două substanțe, inapte să se polimerizeze fiecare în parte, de ex. anhidrida maleică cu stilbenul. Copolimerii proveniți din monomeri ce nu se polimerizează separat conțin ambii monomeri în părți egale, alternînd regulat în catenă.

La copolimerizarea unui amestec de doi monomeri, reactivitatea macroradicalului depinde de monomerul ce se află la un moment dat la marginea macroradicalului. Cu alte cuvinte, există în amestec macroradicali de două tipuri, așa că sînt posibile patru reacții, cu viteze diferite:

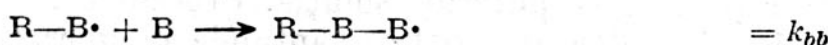


R—A• + A ⟶ R—A—A• constanta de viteză $= k_{aa}$



R—A• + B ⟶ R—A—B• $= k_{ab}$

R—B• + A ⟶ R—B—A• $= k_{ba}$



R—B• + B ⟶ R—B—B• $= k_{bb}$

Comportarea atît de curioasă, la prima vedere, a amestecurilor de monomeri, se explică prin diferențele de viteze de reacție datorite polarității și efectelor sterice diferite ale grupelor marginale. Așa de ex., în cazul copolimerizărilor substanțelor care nu sînt apte să se polimerizeze singure, este evident că k_{aa} sau k_{bb} sau ambele sînt egale cu zero, în timp ce k_{ab} și k_{ba} au valori finite.

Procedee tehnice de polimerizare prin mecanism radicalic. 1. *Polimerizarea „în bloc“* se realizează dizolvînd în monomer mici cantități de promotor (de ex. de peroxid de benzoil) și conservînd cîtva timp amestecul la temperatura optimă a reacției. Se obțin blocuri sau plăci masive de polimer (polimetacrilat de metil, polistiren), de obicei transparent, care se prelucrează prin mijloace mecanice.

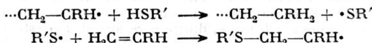
2. *Polimerizarea în soluție* se practică mai rar și numai în cazuri speciale. Gradul de polimerizare al polimerilor obținuți este mic, din cauza reacțiilor de transfer de lanț cu moleculele dizolvantului, iar dizolvantul se îndepărtează greu din polimer.

3. *Polimerizarea în emulsie*, aplicată întîi la fabricarea cauciucului sintetic, se bucură azi de mare răspîndire. Monomerul, numai foarte puțin solubil în apă, se dispersează, sub formă de picături cu diametrul de 1—5 μ, în apă în care s-a dizolvat în prealabil un agent emulgator și un promotor.

Drept agent emulgator se folosește un săpun (de ex. oleat de potasiu) sau sarea unui acid sulfonic cu catenă alifatică lungă. Drept promotori servesc apa oxigenată sau persulfatul de potasiu. Viteza de reacție este mult mai mare decît în alte procedee. Polimerul se obține sub forma unei suspensii coloidale, un „latex artificial", din care se precipită prin adăugare de electroliți. Polimerii obținuți în emulsie au grade de polimerizare foarte mari.

Caracteristic pentru procedeul polimerizării în emulsie este faptul că promotorul este dizolvat în apă (și nu în monomer). S-a arătat mai sus importanța metodei de inițiere prin sisteme redox, pentru polimerizarea în emulsie. Prin faptul că necesită o temperatură de lucru mai joasă, metoda aceasta permite să se evite, într-o oarecare măsură, ramificarea catenelor macromoleculare.

Pentru a nu ajunge la greutăți moleculare prea mari se folosesc, în procedeul polimerizării în emulsie, modificatori, de ex. dodecilmercaptanul, care reacționează în modul următor:



$$\cdots CH_2{-}CRH\cdot + HSR' \longrightarrow \cdots CH_2{-}CRH_2 + \cdot SR'$$
$$R'S\cdot + H_2C{=}CRH \longrightarrow R'S{-}CH_2{-}CRH\cdot$$

Sînt numeroase dovezi că polimerizarea propriu-zisă se petrece în soluție apoasă. Picăturile inițiale de monomer ale emulsiei servesc numai ca un rezervor pentru a menține concentrația de monomer în apă la saturație. Particulele inițiale de monomer, stabilizate prin molecule de săpun, dispar astfel în cursul reacției, iar în locul lor apar noi particule de polimer. Fiecare particulă de polimer provine probabil dintr-o singură reacție elementară de inițiere.

4. *Polimerizarea în picături sau în perle* se deosebește de polimerizarea în emulsie prin faptul că picăturile sînt mult mai mari (0,5 pînă la cîțiva mm). Nu se folosesc agenți emulgatori (substanțe capilar-active), ci „stabilizatori de suspensii" (alcool polivinilic sau gelatină). Se folosesc promotori solubili în monomer și se agită puternic soluția. Procedeul se aseamănă deci cu o polimerizare în bloc, dar are toate avantajele polimerizării în emulsie, în ceea ce privește ușurința îndepărtării căldurii de reacție.

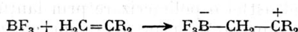
Polimerizări prin mecanisme ionice. 1. *Lanțuri cationice.* Unii monomeri vinilici, cum sînt izobutena, $(CH_3)_2C{=}CH_2$, α-metilstirenul, $C_6H_5C(CH_3){=}CH_2$, indenul și eterii vinilici, $CH_2{=}CH{-}O{-}R$, nu se polimerizează prin mecanismul radicalic obișnuit, ci numai sub acțiunea catalizatorilor electrofili (p. 193). Printre aceștia se numără o serie de halogenuri anorganice, cu atom central deficient în electroni (așa-numiți acizi Lewis, p. 216), ca de ex. următorii, înșirați în ordinea activității lor descrescînde:

$$BF_3 > AlBr_3 > AlCl_3 > TiCl_4 > BCl_3 > SnCl_4$$

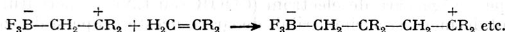
Cantitățile de catalizator necesare pentru a produce polimerizarea sînt în general foarte mici (de ex. 0,05% la polimerizarea izobutenei cu BF_3 sau $AlCl_3$). Mecanismul de reacție este înlănțuit, căci polimerul izolat imediat după începerea reacției are greutate moleculară mare și aceasta rămîne practic constantă, pînă se termină monomerul (v. p. 263). Nu numai promotorii, dar nici inhibitorii radicalici obișnuiți, nu influențează mersul reacției. În schimb polimerizarea este puternic inhibată de substanțe bazice, ca aminele terțiare și eterii, care formează complecși stabili cu catalizatorii electrofili. Este astfel dovedit că polimerizările de acest tip decurg prin *lanțuri cationice*.

O caracteristică a polimerizărilor cationice este creşterea mare a gradului de polimerizare cu scăderea temperaturii. Astfel, la polimerizarea izobutenei cu BF_3 sau $AlCl_3$, se obţin, la temperatura camerei, numai polimeri cu molecule mici; la —15°, gradul de polimerizare, *n*, atinge, după condiţiile de lucru, valori între 50 şi 300, în timp ce la —100°, *n* ajunge la 2500 şi chiar mai mult. La această temperatură joasă, viteza de reacţie creşte într-atît încît este necesar să se utilizeze dizolvanţi spre a se evita un mers exploziv al polimerizării. Macromoleculele obţinute au structură liniară, sînt construite prin legarea monomerilor „cap la coadă" şi posedă o dublă legătură marginală (identificată prin spectrul în infraroşu).

S-a admis un timp că între catalizator şi alchenă se formează un complex cu caracter de cation, care iniţiază un lanţ de reacţii:



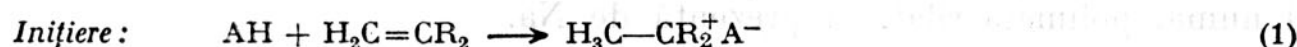
$$BF_3 + H_2C{=}CR_2 \longrightarrow F_3\overset{-}{B}{-}CH_2{-}\overset{+}{C}R_2$$



$$F_3\overset{-}{B}{-}CH_2{-}\overset{+}{C}R_2 + H_2C{=}CR_2 \longrightarrow F_3\overset{-}{B}{-}CH_2{-}CR_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}R_2 \text{ etc.}$$

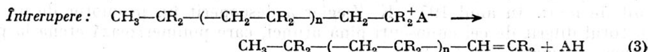
O obiecţie teoretică puternică împotriva acestui mecanism este despărţirea tot mai mare a sarcinilor, cerînd o cheltuială de energie cu atît mai mare, cu cît devine mai lung ionul polimer în creştere. O obiecţie practică este aceea că halogenurile de bor şi de aluminiu nu rămîn încorporate în polimer.

S-a observat că polimerizarea izobutenei şi a altor monomeri, prin catalizatori electrofili, nu are loc atunci cînd materialele sînt perfect purificate şi uscate. Catalizatorii sînt activi numai în prezenţa unor urme de substanţe donoare de protoni, ca H_2O, alcoolii, ROH, şi acizii carboxilici, RCOOH, care au deci rolul de *cocatalizatori* (M. Polanyi, 1947). Se ştie că aceste substanţe formează, cu molecule deficiente în electroni, complecşi de forma $[BF_3OH]H$ sau $[AlCl_3OR]H$, care se comportă ca acizi protici foarte tari. Catalizatorii electrofili acţionează deci, foarte probabil, ca nişte acizi protici, prin lanţuri de reacţie cationice:



Iniţiere: $$AH + H_2C{=}CR_2 \longrightarrow H_3C{-}CR_2^+A^- \qquad (1)$$

Propagare: $$H_3C{-}CR_2^+A^- + CH_2{=}CR_2 \longrightarrow CH_3{-}CR_2{-}CH_2{-}CR_2^+A^- \text{ etc.} \qquad (2)$$



Întrerupere: $$CH_3{-}CR_2{-}({-}CH_2{-}CR_2{-})_n{-}CH_2{-}CR_2^+A^- \longrightarrow CH_3{-}CR_2{-}({-}CH_2{-}CR_2{-})_n{-}CH{=}CR_2 + AH \qquad (3)$$

Se pune fireşte întrebarea pentru ce acizii protici obişnuiţi, ca de ex. H_2SO_4, nu polimerizează alchenele de tipul izobutenei decît pînă la dimeri, trimeri, tetrameri etc., în timp ce cataliza prin acizi complecşi duce la grade de polimerizare mari.

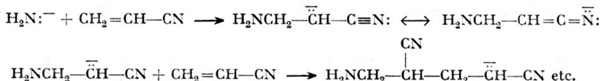
Gradele de polimerizare foarte mari, atinse în polimerizarea cationică la temperaturi joase, se datoresc faptului că viteza reacţiei 3 scade mult mai repede cu temperatura decît viteza reacţiei 1 (în timp ce reacţia 2 este extrem de rapidă la orice temperatură). La temperatură joasă reacţiile de întrerupere se produc rar, de aceea lanţurile sînt lungi. La temperatură ridi-

cată (adică la temperatura camerei) raportul dintre vitezele reacţiilor 1 şi 3 se apropie de unitate, de aceea *n* nu poate trece de 2 sau 3.

Polimerizarea în mediu acid se deosebeşte de cea cationică datorită proprietăţii pe care o au acizii obişnuiţi de a forma esteri (sulfaţi acizi, p. 265), care la temperaturi joase sînt nedisociaţi în ioni. Pe de altă parte, la temperatura camerei, datorită reacţiilor de întrerupere frecvente, gradul de polimerizare rămîne, după cum s-a arătat mai sus, mic.

Concluzia importantă la care ajungem este că, între mecanismul polimerizărilor pas cu pas şi al polimerizărilor prin reacţii înlănţuite ionice, deosebirea nu este fundamentală ci graduală.

2. *Polimerizarea prin lanţuri anionice.* Un anion reactiv (o bază tare) se poate adiţiona la dubla legătură a unui monomer vinilic, dînd naştere unui nou anion şi iniţiind astfel o polimerizare prin lanţuri anionice. Se pretează cel mai bine la polimerizări prin acest mecanism, monomerii vinilici cu grupe atrăgătoare de electroni (COOR sau CN), ca acrilatul de metil, metacrilatul de metil şi acrilonitrilul, deoarece aceste grupe stabilizează anionii prin conjugare. Drept promotor serveşte de ex. amidura de sodiu (sau mai exact ionul de amidură) în soluţie de amoniac lichid:



În acelaşi mod, dar mai greu (temperatură mai înaltă), reacţionează stirenul şi izoprenul. Drept promotori servesc compuşi organo-metalici, ca amil-sodiul sau butil-litiul.

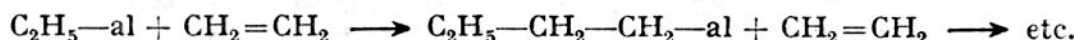
Cele trei tipuri de polimerizări, radicalic, cationic şi anionic, ies frumos în evidenţă, în experienţa următoare: un amestec echimolecular de stiren cu metacrilat de metil dă, cînd este tratat cu peroxid de benzoil, un copolimer cu compoziţia molară 1:1; acelaşi amestec dă numai polistiren cu BF_3 şi numai polimetacrilat, în prezenţă de Na.

Polimerizarea cu promotori organo-metalici. Metoda industrială curentă pentru polimerizarea etenei prin lanţuri radicalice foloseşte presiuni neobişnuit de mari. În anul 1953, K. Ziegler a descoperit un promotor de un tip cu totul diferit de cei cunoscuţi pînă atunci, care polimerizează etena la presiunea normală.

Promotorii de acest tip se obţin dintr-un compus organo-metalic, cum este trietil-aluminiul, $(C_2H_5)_3Al$, cu halogenura unui metal tranziţional, cel mai bine cu $TiCl_4$, într-un dizolvant inert (benzină grea) şi în absenţa totală a aerului şi a umezelii (trietil-aluminiul fiind autoinflamabil). Cele două componente depun un precipitat brun. Etena introdusă în această suspensie se polimerizează cu viteză mare. În locul alchil-aluminiului se pot utiliza compuşi alchilici de Li, Be, Mg, Zn, Tl şi In; în loc de $TiCl_4$, se pot utiliza halogenuri de V, Cr şi Zr. S-a crezut un timp că pentru a polimeriza etena este necesar ca promotorul să se găsească în stare de precipitat, dar mai tîrziu s-au descoperit promotori de acelaşi tip, solubili.

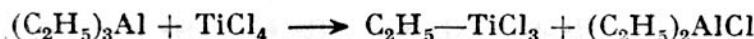
Despre proprietățile polietenei obținute prin acest procedeu v. p. 283.

Reacția comportă în aparență „intercalarea" moleculelor de etenă între atomul de aluminiu și restul etil (K. Ziegler, 1954) (al = 1/3 Al):



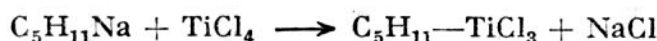
$$C_2H_5—al + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_2H_5—CH_2—CH_2—al + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow \text{etc.}$$

Această ipoteză nu dă însă socoteală de rolul esențial al titanului. Compusul organo-aluminic servește în realitate numai ca furnizor de grupe alchil pentru formarea unui compus organo-titanic nestabil:



$$(C_2H_5)_3Al + TiCl_4 \longrightarrow C_2H_5—TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$$

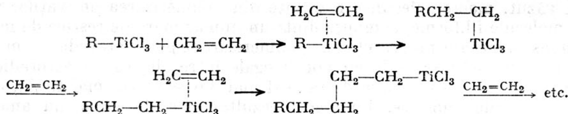
Mecanismul acesta este confirmat de faptul că din alți compuși organo-metalici, de ex. din dietil-zinc sau amil-sodiu se obțin promotori de polimerizare ai etenei la fel de activi ca din alchil-aluminiu. S-a propus de aceea un mecanism cu un intermediar organo-titanic (Nenițescu, A. Huch, C. Huch, 1956):



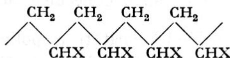
$$C_5H_{11}Na + TiCl_4 \longrightarrow C_5H_{11}—TiCl_3 + NaCl$$

S-a reușit să se izoleze, în reacția dimetilclor-aluminiului cu tetraclorură de titan, *metil-triclor-titanul*, CH_3TiCl_3, care este un promotor, deși slab, pentru polimerizarea etenei (C. Bermann, 1959).

Nu se cunoaște exact modul în care acționează compusul organo-titanic, $RTiCl_3$. Nu este exclusă ruperea acestui compus în $TiCl_3$ insolubilă și radicali liberi, R, ce rămîn absorbiți pe suprafața acesteia, inițiind progresiv polimerizarea (promotorii de acest tip sînt, cu puține excepții, insolubili; reacțiile sînt deci heterogene). O altă posibilitate este formarea unui complex π, între $RTiCl_3$ și etenă; acesta se transformă apoi, prin rearanjare intramoleculară, într-o nouă moleculă de compus organo-metalic, în care se repetă formarea unui complex π și rearanjarea:



Polimerizarea stereospecifică a 1-alchenelor. Polimerul provenit dintr-un compus vinilic $H_2C{=}CHX$ posedă o catenă de forma:



în care fiecare al doilea atom de carbon este asimetric, fiind legat de H, de X și de două catene de lungimi diferite. Totuși, cum cele două catene diferă numai prin lungimea lor, iar vecinătățile imediate ale fiecărui atom asimetric sînt identice, activitatea optică rezultată ar fi prea mică spre a putea fi măsurată, chiar dacă toți atomii de carbon ar avea aceeași configurație.

Considerînd din acest punct de vedere configurațiile posibile ale catenei unui polimer vinilic, se vede că sînt trei posibilități: *a.* configurația atomilor de carbon asimetrici variază la întîmplare de-a lungul catenei; *b.* toți atomii asimetrici au aceeași configurație, așa că toate grupele X sînt plasate în mod ordonat, de o singură parte a catenei hidrocarbonate în zigzag; *c.* configurația atomilor asimetrici variază alternativ de-a lungul catenei. Aceste trei configurații posibile au fost numite *atactice*, *izotactice* și *sindiotactice* (fig. 54, p. 278).

Cu ajutorul unor promotori heterogeni de tip Ziegler (preparați în mod special din $TiCl_3$) s-au putut obține polimeri izotactici, din 1-alchene, ca propena și 1-butena (G. Natta, 1955) (cu promotori solubili, sau prin celelalte metode de polimerizare se obțin numai polimeri atactici).

Polimerii izotactici au densități mai mari și se topesc la temperaturi mai înalte decît polimerii atactici. Prin analiză cu raze X s-a constatat că polimerii izotactici, cristalizați, posedă catene regulate de formă elicoidală.

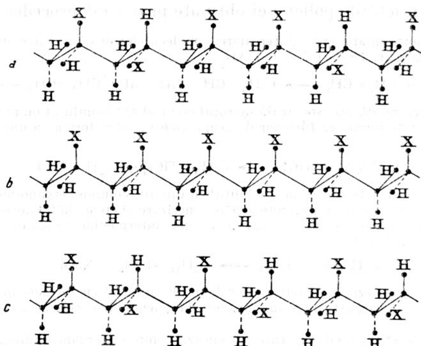


Fig. 54. Configurația catenei unui polimer vinilic: *a* — atactică; *b* — izotactică; *c* — sindiotactică.

Proprietățile polimerilor macromoleculari. 1. *Gradul de polimerizare.* După cum s-a văzut, macromoleculele rezultate din polimerizarea derivaților vinilici sînt molecule filiforme, compuse dintr-un număr mare de resturi de monomer. Din însuși mecanismul reacției de polimerizare se poate prevedea că macromoleculele unui polimer înalt nu pot fi egale între ele, căci macroradicalul intermediar poate pierde starea de radical mai devreme sau mai tîrziu, după hazardul ciocnirilor cinetice. Polimerul rezultat este, de aceea, un amestec de macromolecule constituite după același principiu, dar avînd lungimi diferite. Prin aceasta, o substanță macromoleculară se deosebește principial de o substanță obișnuită cu molecule mici, moleculele acesteia fiind toate riguros identice între ele.

Din cauza acestei plurimolecularități a polimerilor înalți, gradul de polimerizare măsurat prin metodele expuse mai jos reprezintă numai o valoare medie pentru toate moleculele prezente. Se vorbește de aceea de *grad de polimerizare mediu.* Macromoleculele de diverse mărimi, obținute din același monomer, formează o *serie polimer-omoloagă.*

Gradul de polimerizare mediu se află din greutatea moleculară medie a substanței, prin împărțire la greutatea moleculară a monomerului. Determinarea greutății moleculare se poate face, cu bune rezultate, prin metoda presiunii osmotice, cu ajutorul unei membrane semipermeabile. Metodele crioscopice și ebulioscopice nu se pot aplica la polimerii înalți, căci, după cum se poate ușor calcula, combinațiile cu greutăți moleculare mai mari de 10 000 produc coborîri ale punctului de topire și urcări ale punctului de fierbere prea mici spre a putea fi măsurate.

Metodele cele mai importante folosite pentru determinarea greutăților moleculare ale compușilor macromoleculari sînt: măsurarea presiunii osmo-

tice a soluției, determinarea viscozității soluției, difracția luminii în soluție (Debye) și măsurarea vitezei sau a echilibrului de sedimentare în ultracentrifugă (Svedberg) (pentru ultima metodă, v. vol. II). Metoda viscozității cere o aparatură simplă și este mult utilizată în industrie. Pentru aplicarea acestei metode (empirice) este însă nevoie de o etalonare, care se face de obicei cu date obținute prin metoda presiunii osmotice (o metodă bine fundată termodinamic).

Metoda presiunii osmotice dă bune rezultate pentru toți compușii cu greutăți moleculare de la 10 000 la 1 000 000, căci pentru asemenea compuși este ușor să se construiască membrane semipermeabile. Se utilizează mult membrane de celuloză (celofan). Pentru calculul greutății moleculare, M, se aplică ecuația cunoscută a lui van't Hoff:

$$M = \frac{RTc}{\pi} \quad (1)$$

în care R este constanta gazelor (= 0,082 l · at/mol·grd), T este temperatura absolută, c este concentrația soluției în grame la 100 cm³, iar π este presiunea osmotică în atmosfere. Această ecuație se aplică la compuși cu macromolecule sferice (cum sînt mulți produși naturali: proteine, glicogen), chiar pentru soluții concentrate; la compuși cu macromolecule filiforme, raportul π/c crește cu concentrația. De aceea se măsoară π la mai multe concentrații și se extrapolează grafic sau prin calcul valoarea pentru $c = 0$.

Metoda viscozității necesită o determinare a viscozității soluției compusului macromolecular, cu ajutorul unui viscozimetru cu capilară sau cu bilă. Se numește *viscozitate relativă*, η_{rel}, a unei soluții, raportul (t_s/t_0) dintre timpul de scurgere al soluției (t_s) și timpul de scurgere al dizolvantului (t_0) prin viscozimetru. Se numește *viscozitate specifică*, η_{sp}, creșterea viscozității pe care o produce o substanță, la dizolvarea ei într-un dizolvant:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{soluție} - \eta_{dizolvant}}{\eta_{dizolvant}} = \eta_{rel} - 1 \quad (2)$$

Se numește *viscozitate intrinsecă* raportul dintre viscozitatea specifică și concentrația c (în grame la 100 cm³ soluție) a polimerului, extrapolată pentru diluție infinită:

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (3)$$

Pentru a afla $[\eta]$ se determină η_{sp} la mai multe concentrații și se extrapolează grafic, liniar, pentru $c = 0$.

Se poate deduce teoretic (Einstein) că viscozitatea intrinsecă a soluțiilor conținînd macromolecule sau particule coloide *sferice* este independentă de concentrație și de mărimea particulelor:

$$[\eta] = \text{constantă} \cong 0{,}025 \quad (4)$$

Dimpotrivă, viscozitatea intrinsecă a soluțiilor compușilor cu macromolecule filiforme este direct proporțională cu greutatea moleculară (Staudinger):

$$[\eta] = K_m \cdot M \quad (5)$$

sau cu gradul de polimerizare:

$$[\eta] = K_n \cdot n \quad (6)$$

(căci între greutatea moleculară a polimerului, M, și a monomerului, m, există relația $M/m = n$, așa că: $K_n = K_m \cdot m$). Pentru a determina gradul de polimerizare n, după formula 6, este

deci necesar să se cunoască constanta de proporţionalitate K_n. Aceasta se află pornind de la cîţiva termeni ai seriei polimer-omoloage studiate şi determinîndu-le greutatea moleculară prin metoda presiunii osmotice. Constanta K_n (respectiv K_m) astfel aflată este valabilă pentru toată seria polimer-omoloagă, în dizolvantul respectiv şi la aceeaşi temperatură (v. o aplicaţie în vol. II, „Celuloza").

O formulă (tot empirică) ce dă rezultate mai exacte şi, de aceea, mult utilizată, este:

$$[\eta] = K_m \cdot M^{\alpha} \tag{7}$$

în care exponentul α are valori cuprinse între 0,60 şi 1,00.

Se poate realiza o fracţionare a unui polimer neomogen, de felul celor descrişi aici, prin dizolvare parţială în diverşi dizolvanţi, termenii unei serii polimer-omoloage fiind cu atît mai solubili, cu cît au un grad de polimerizare mai mic. Se obţin astfel fracţiuni mai omogene în ceea ce priveşte gradul de polimerizare, dar nici pe calea aceasta nu se poate ajunge la produşi compuşi din molecule absolut egale între ele, cum sînt substanţele cu molecule mici.

2. *Proprietăţi coloide.* Din cauza dimensiunii moleculelor lor, polimerii înalţi au în soluţie proprietăţi coloide. Aceşti coloizi se deosebesc principial de coloizii de felul săpunului, căci la aceştia din urmă particula coloidă se formează prin asociaţia unui mare număr de molecule relativ mici, asociaţie realizată prin forţe van der Waals sau atracţii electrostatice („coloizi de asociaţie"). La polimerii înalţi, particula coloidă este însăşi macromolecula, în care toţi atomii sînt uniţi prin covalenţe („coloizi moleculari").

Proprietăţile coloide variază mult cu mărimea macromoleculelor. După Staudinger se deosebesc:

Hemicoloizi, cu gradul de polimerizare mai mic de 100 şi cu o lungime a catenei principale din macromoleculă de 50—250 Å.

Mezocoloizi, cu $n = 100 - 1000$ şi lungimea catenei 250—2500 Å, şi

Eucoloizi sau coloizi adevăraţi, cu gradul de polimerizare mai mare de 1000 şi lungimea catenei ajungînd pînă la, sau întrecînd, 1 μ.

La hemicoloizi, proprietăţile coloide sînt puţin pronunţate. Hemicoloizii se prezintă sub formă de prafuri amorfe sau de cleiuri, fără tendinţă de a forma fibre sau filme. Soluţiile lor au viscozitate mică.

Eucoloizii au dimpotrivă caracter de coloizi liofili. Ei apar sub formă de blocuri, fibre sau filme, cu mare rezistenţă mecanică. Soluţiile lor diluate sînt foarte vîscoase.

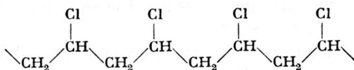
Mezocoloizii au proprietăţi intermediare.

3. *Proprietăţi mecanice.* Din punct de vedere practic, cele mai importante dintre proprietăţile fizice ale polimerilor macromoleculari sînt marea lor rezistenţă la rupere, îndoire, forfecare, marea lor duritate şi proprietatea de a forma fibre sau filme rezistente. Toate aceste proprietăţi lipsesc substanţelor organice obişnuite compuse din molecule mici. Mulţi polimeri macromoleculari au, la cald, o elasticitate asemănătoare cu a cauciucului, dar mai puţin pronunţată decît a acestuia (cauciucul el însuşi este un polimer macromolecular; v. vol. II).

Aceste proprietăți mecanice remarcabile, pe care se sprijină aplicațiile practice ale polimerilor înalți, sînt determinate de structura lor macromoleculară liniară. Ele nu apar, sau sînt puțin pronunțate, la hemicoloizii cu grad de polimerizare mic. De asemenea, nu au rezistență mecanică unele substanțe macromoleculare, ale căror molecule nu sînt liniare, ci au formă sferică sau conțin catene mult ramificate.

În fibre, mai ales cînd acestea sînt supuse unei întinderi mecanice, macromoleculele se orientează cu dimensiunea lor cea mai lungă paralel cu axa fibrei. Între macromoleculele paralele din aceste fibre se stabilesc legături slabe, dar numeroase, prin forțe van der Waals, ceea ce mărește mult rezistența mecanică a fibrei.

Orientarea macromoleculelor în fibră se aseamănă cu așezarea regulată a moleculelor într-un cristal. De aceea, fibrele obținute din unii polimeri înalți se comportă, în stare întinsă, față de razele X, ca niște cristale, dînd spectre de un tip special (spectre de fibre). Din acestea se poate calcula perioada de identitate a macromoleculei, adică acea porțiune compusă din una sau mai multe resturi de monomer, care se repetă identică de-a lungul catenei liniare, întocmai ca într-un cristal. Așa de ex., la policlorura de vinil s-a găsit că perioada de identitate este de 5,2 Å, de unde urmează că macromolecula are o formă în zigzag



întocmai ca la alcani (fig. 51, p. 227), iar perioada de identitate se compune din două resturi de monomer (distanța între două grupe CH_2, în catena ondulată, fiind de 2,54 Å). Doi atomi de clor vecini nu sînt așezați în același plan (altfel perioada de identitate ar trebui să cuprindă un singur rest —CHCl—CH_2— și să fie de cca. 2,6 Å).

Cu ajutorul razelor X nu se poate determina lungimea macromoleculelor, căci acestea fiind inegale, marginile lor sînt repartizate neregulat în fibră și nu corespund unor planuri care ar putea determina o interferență a razelor X.

4. *Proprietăți termice.* Încălziți în stare solidă, polimerii înalți se înmoaie progresiv pînă devin fluizi, fără să se observe un punct de topire net ca la cristaloizi. Sînt deci *termoplastici.* Datorită acestei proprietăți, polimerii înalți, înmuiați prin încălzire, pot fi presați în forme, ceea ce este de mare folos în aplicațiile lor practice. La răcire recapătă duritatea și rigiditatea inițială.

Polimerii nu pot fi transformați în vapori. Încălziți la temperatură mai înaltă (peste 200°) moleculele lor se rup în frînturi mai mici.

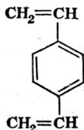
Macromoleculele sînt cu atît mai puţin stabile cu cît sînt mai mari. Uneori, macromoleculele pot fi rupte şi prin mijloace mecanice, de ex. prin malaxare între doi cilindri sau prin forţarea soluţiei lor vîscoase, prin orificii fine (se observă o scădere a gradului de polimerizare). Ruperea macromoleculelor în timpul malaxării nu este însă întotdeauna un efect mecanic pur, ci fenomenul este complicat şi printr-o rupere oxidativă cu oxigen din aer.

5. *Dizolvare şi imbibiţie.* În cazul unui cristal compus din molecule mici, acestea se desprind, de pe suprafaţa cristalului, în momentul dizolvării, graţie mişcărilor lor termice şi încep să se mişte printre moleculele dizolvantului. Se vorbeşte de o presiune de dizolvare a moleculelor cristalului. În cazul unui polimer macromolecular, presiunea de dizolvare a macromoleculelor este extrem de mică, neglijabilă. Moleculele dizolvantului au dimpotrivă mişcări termice rapide. Ele pătrund, în număr mare, între macromolecule, pe care le depărtează. Se observă de aceea o umflare a polimerului, care se încarcă cu mari cantităţi de dizolvant, mărindu-şi mult volumul fără însă a-şi schimba forma. Fenomenul se numeşte *imbibiţie.* Moleculele dizolvantului, pătrunse în polimerul înalt, se fixează de macromolecule prin forţe slabe, formînd o atmosferă de molecule străine în jurul lor (solvatare). Fenomenul imbibiţiei se observă numai la coloizii moleculari, numiţi de aceea liofili, şi nu se produce la coloizii de asociaţie.

Abia în momentul cînd imbibiţia este destul de înaintată, macromoleculele pierd contactul unele cu altele şi se pot mişca liber în soluţie, cu alte cuvinte substanţa se dizolvă. Din cauza dimensiunilor lor uriaşe, macromoleculele au în soluţie mişcări cinetice lente. Ele se stînjenesc unele pe altele, provocînd viscozitatea mare a soluţiei.

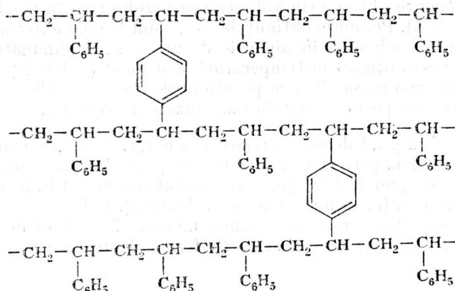
Din cauza fenomenului solvatării, premergătoare dizolvării, polimerii înalţi nu se pot dizolva decît în dizolvanţi cu o structură chimică asemănătoare lor. Astfel, o hidrocarbură macromoleculară, cum este polistirenul, se dizolvă în hidrocarburi, cum este benzenul; nu se dizolvă însă în apă, fiindcă apa nu poate solvata macromolecula polistirenului. Dimpotrivă, alcoolul polivinilic, care conţine numeroase grupe OH, nu se dizolvă în dizolvanţii organici, dar se dizolvă în apă, care solvatează grupele OH.

Solubilitatea scade cu gradul de polimerizare; la fel şi capacitatea de imbibiţie.



Dacă se adaugă stirenului supus polimerizării o cantitate de 0,1% divinilbenzen, cu structura de mai sus, polistirenul rezultat are aspectul polistirenului normal, dar nu se mai dizolvă în benzen. El se îmbibă cu acest

dizolvant pînă la un punct destul de înaintat, fără a-și schimba forma, iar acest grad de îmbibare o dată atins absorbția de dizolvant încetează.



Polimerul format este compus din *macromolecule tridimensionale* și nu din macromolecule filiforme ca polimerii descriși pînă aici. În asemenea molecule uriașe toți atomii sînt legați prin covalențe. Dacă în polimerizarea de mai sus adaosul de divinilbenzen se mărește la 1%, macromolecula tridimensională devine atît de rigidă și compactă, încît imbibiția și, mai puțin încă, dizolvarea nu mai sînt posibile și polimerul se prezintă ca o sticlă impermeabilă pentru dizolvanți.

Macromoleculele tridimensionale formează, alături de macromoleculele filiforme, cele două tipuri principale de macromolecule ce apar în polimerii înalți. Macromolecule tridimensionale se întîlnesc în unele rășini sintetice importante, cum este bachelita, care însă nu se obțin prin polimerizare, ci prin *reacții de policondensare.*

Spre deosebire de polimerii cu macromolecule filiforme, compușii macromoleculari tridimensionali nu sînt termoplastici, ci sînt termorigizi.

Reprezentanți mai importanți. Se descriu aici cîteva hidrocarburi macromoleculare. Alți polimeri vor fi descriși mai departe împreună cu monomerii respectivi.

Polietena se obține industrial, începînd din 1938, prin polimerizarea etenei lichide, la presiune mare (1000—2000 at) și la temperatură joasă, cu O_2 ca promotor. Gradul de polimerizare variază după condiții și este, la produsul industrial obișnuit, de cca. 1800 (gr. mol. 50 000). Produsul este amorf, iar macromoleculele, compuse din catene $—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$, identice acelora din alcani, sînt ramificate. Punctul de topire este 112—115°, iar densitatea cca. 0,92—0,93. Produsul se prezintă ca o masă albă, flexibilă, translucidă, cu o foarte bună rezistență mecanică, electrică și chimică.

Polietena obținută prin polimerizare cu promotori organo-metalici are structură cristalizată și catene liniare, după cum arată analiza cu raze X.

Greutatea moleculară este în general mai mare; punctul de topire este cca. 135°, iar densitatea cca. 0,95.

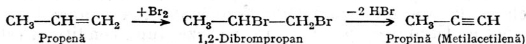
Poliizobutena se obţine prin polimerizarea izobutenei în reacţii cu lanţuri cationice (v. p. 274). Polimerii obţinuţi la —15° sînt lichide extrem de vîscoase, ce se utilizează ca adaosuri în uleiurile de uns pentru îmbunătăţirea curbei de viscozitate; cei obţinuţi la temperatură mai joasă (—100°) (opanol, vistanex) se prezintă ca o masă albă, cu proprietăţile elastice şi plastice ale cauciucului brut (dar fără posibilitatea de vulcanizare a acestuia).

Polistirenul cu grad de polimerizare mare (gr. mol. 250 000—1 000 000) se prezintă ca o sticlă perfect transparentă, ce poate fi lucrată la strung. Peste 100° devine plastic, iar la 150° poate fi injectat sau presat în forme (de obicei amestecat cu coloranţi sau materiale de umplutură). Polistirenul este, datorită proprietăţilor sale dielectrice remarcabile, un material izolant de mare importanţă în electrotehnică şi electronică. În formă de foi serveşte în industria cablurilor.

IV. HIDROCARBURI NESATURATE CU TRIPLĂ LEGĂTURĂ (ALCHINE SAU ACETILENE)

Numele hidrocarburilor din această clasă se formează înlocuind terminaţia *an*, a alcanului corespunzător, cu *ină*. Cel mai simplu termen al seriei poartă deci numele de *etină*, alături de care se întrebuinţează mult şi numirea mai veche de *acetilenă*. Radicalul HC≡C— se numeşte *etinil*, iar radicalul HC≡C—CH_2— *propargil*. Formula generală a seriei omoloage este C_nH_{2n-2}.

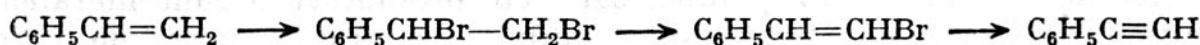
Metode de preparare. 1. Dihalogeno-alcanii, conţinînd cei doi atomi de halogen la atomi de carbon învecinaţi, elimină două molecule de hidracid cînd sînt trataţi cu hidroxid de potasiu în soluţie alcoolică sau cu amidură de sodiu. Cum 1,2-dihalogeno-alcanii se obţin din alchene prin adiţie de halogen, reacţia aceasta constă de fapt în înlocuirea unei duble legături printr-o triplă legătură:



$$CH_3—CH{=}CH_2 \xrightarrow{+Br_2} CH_3—CHBr—CH_2Br \xrightarrow{-2\,HBr} CH_3—C{\equiv}CH$$

Propenă; 1,2-Dibrompropan; Propină (Metilacetilenă)

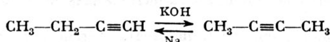
Eliminarea acidului bromhidric se poate face şi în două etape. Astfel, dibrom-feniletanul, obţinut prin adiţia bromului la stiren, elimină uşor o moleculă de acid bromhidric şi dă bromstiren şi ceva mai greu pe a doua, trecînd în fenilacetilenă:



$$C_6H_5CH{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5CHBr—CH_2Br \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHBr \longrightarrow C_6H_5C{\equiv}CH$$

2. Omologii acetilenei se obțin din compușii sodați sau magnezieni ai acetilenei, în modul arătat mai departe (p. 290).

3. Omologii acetilenei cu grupă acetilenică marginală se izomerizează prin încălzire cu hidroxid de potasiu, dînd dialchil-acetilene:



$$CH_3—CH_2—C\equiv CH \underset{Na}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} CH_3—C\equiv C—CH_3$$

Reacția inversă se petrece prin încălzire cu sodiu, formîndu-se intermediar acetilura de sodiu (A. E. Favorski, 1888).

4. Primul termen al seriei omoloage, *acetilena* sau *etina*, se obține industrial în cantități imense, prin descompunerea carburii de calciu cu apă (F. Wöhler, 1862):

$$C_2Ca + 2\,H_2O \longrightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$$

Rețeaua cristalină a carburii de calciu este compusă din ioni Ca^{2+} și din ioni C_2^{2-} ($^-C\equiv C^-$); aceștia din urmă nu sînt stabili în prezența apei, ci extrag instantaneu ioni H^+, din moleculele H_2O, dînd ioni HO^-.

Acetilena obținută din carbura de calciu conține mici cantități de NH_3, PH_3, AsH_3, $S(CH=CH_2)_2$, vinilacetilenă, diacetilenă și alți compuși. Aceste impurități pot fi îndepărtate prin spălare cu o soluție de dicromat și acid sulfuric sau alți reactivi.

Carbura de magneziu, Mg_2C_3, dă prin hidroliză cu apă, ca produs principal, *propina*, $CH_3—C\equiv CH$, de unde s-a admis că rețeaua acestei carburi este construită din ioni Mg^{2+} și C_3^{4-}. O altă carbură de magneziu, MgC_2, care se obține din acetilenă și $Mg(C_2H_5)_2$, și care dă acetilenă în contact cu apa, este nestabilă la temperatură înaltă, transformîndu-se în Mg_2C_3 și C.

5. Acetilena se formează prin sinteză directă din elemente:

$$2\,C + H_2 \rightleftarrows C_2H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = +54{,}9 \text{ kcal/mol}$$

Reacția fiind endotermă, echilibrul este deplasat cu atît mai spre dreapta cu cît temperatura este mai ridicată. Calculul termodinamic arată că acetilena începe să se formeze abia peste 3000° (v. p. 157). Într-adevăr se obțin mici cantități de acetilenă în zona unui arc electric, între electrozi de cărbune, într-o atmosferă de hidrogen. Reacția aceasta nu are aplicații, în schimb prezintă interes practic mare formarea acetilenei din hidrocarburi, de ex. din metan. În acest caz se obține acetilenă, cu randamente economic acceptabile la temperaturi de peste 1500°:

$$2\,CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3\,H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = +95{,}5 \text{ kcal/mol}$$

Condițiile termodinamice ale acestei reacții pot fi calculate cu ajutorul ecuațiilor de entalpii libere de formare (p. 154). Scăzînd ecuația entalpiei libere de formare din elemente a metanului, din ecuația similară a acetilenei, se află ecuația variației entalpiei libere standard a reacției de formare a acetilenei din metan:

$$\Delta G^\circ = 53\,350 - 12{,}7\,T - 2(-21\,470 + 26{,}0\,T)$$

$$= 96\,290 - 64{,}7\,T$$

Din această ecuație rezultă că entalpia liberă se anulează, adică $\Delta G^\circ = 0$ ($K_p = 1$) cînd $T = 1488°K$ sau $t = 1215°C$ și devine negativă peste această temperatură. Condițiile de echilibru sînt deci favorabile formării acetilenei la temperaturi de peste cca. 1200°. La aceste temperaturi,

sistemul termodinamic cel mai stabil este însă $2C + H_2$; cum la aceste temperaturi vitezele reacţiilor dintre gaze sînt foarte mari, acetilena tinde să se descompună repede în carbon şi hidrogen. Pe de altă parte, sub 1200° acetilena, în prezenţa hidrogenului, devine termodinamic instabilă în raport cu alte hidrocarburi (C_2H_4 şi CH_4). De aceea, gazul trebuie răcit brusc, imediat după ce părăseşte zona de reacţie. Sub temperatura de cca. 100°, acetilena (deşi termodinamic instabilă) nu se mai descompune cu viteză apreciabilă din cauza inerţiei moleculelor. Reacţia de piroliză a metanului are loc cu o mărire de volum, aşa că lucrul la presiune redusă este favorabil formării acetilenei.

Reacţia aceasta se aplică industrial, în diferite variante. În *procedeul cu arc electric*, metanul este trecut, la presiunea ordinară, cu un timp de contact de o fracţiune de secundă, printre electrozi metalici şi apoi răcit cu o ploaie de apă. Gazul obţinut conţine 9—12% volume C_2H_2 (teoretic gazul ar putea conţine 25%). Aceasta se izolează prin dizolvare, sub presiune, în apă sau în dizolvanţi adecvaţi, ca N-metilpirolidona. Ca produs secundar se formează în mici cantităţi *diacetilenă*, C_4H_2, un compus exploziv.

Procedeul arderii incomplete constă în trecerea unui amestec de metan cu oxigen, în arzătoare speciale, aşa încît căldura necesară reacţiei endoterme este furnizată de arderea unei părţi din metan. Gazele de ardere, cu 8—10% C_2H_2, mai conţin H_2, CO şi CO_2. *Procedeul termic* (regenerativ) constă în trecerea alternativă, peste o masă ceramică specială, întîi a unui amestec de metan şi aer, pentru încălzirea masei (la cca. 1500°), apoi a metanului curat care se pirolizează. Adăugarea altor hidrocarburi (etan, propan), în metan, măreşte mult randamentul în acetilenă.

Proprietăţi fizice şi termotehnice. Primii termeni ai seriei omoloage a hidrocarburilor acetilenice sînt gaze, cu următoarele puncte de fierbere, la 760 mm:

		p.f.			p.f.
acetilenă	HC≡CH	—83,8°	1-butină	C_2H_5—C≡CH	+8,6°
propină	CH_3—C≡CH	—23,3°	2-butină	CH_3—C≡C—CH_3	27,2°

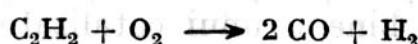
Densităţile sînt mai mari decît ale termenilor corespunzători din seria alchenelor. Solubilitatea în apă este mult mai mare decît aceea a celorlalte hidrocarburi. Un volum de acetilenă se dizolvă, la temperatura şi presiunea ordinară, într-un volum egal de apă; solubilitatea creşte mult cu presiunea.

Cei patru atomi care constituie molecula acetilenei sînt coliniari (v. p. 71). De aceea, nu se poate introduce o triplă legătură în cicluri de 3—7 atomi de carbon, care ar avea astfel o tensiune prea mare. Cel mai mic ciclu în care este posibilă introducerea triplei legături este ciclul de 8 atomi (Blomquist, 1951), dar ciclooctina este nestabilă.

După cum s-a arătat mai sus, acetilena este, la temperaturi joase, un *compus termodinamic nestabil* faţă de elementele componente. De aceea, acetilena se poate descompune exploziv, în $2\,C + H_2$. Explozia poate fi iniţiată prin căldură, printr-o scînteie electrică sau prin explozia unei capse de fulminat de mercur şi chiar spontan, adică fără o iniţiere aparentă, în special la presiune mărită (căldura degajată $\Delta H^\circ_{298} = -54{,}9$ kcal/mol). Din cauza aceasta, lucrul cu acetilenă sub presiune impune precauţii speciale. Cilindrii de oţel în care se încarcă acetilena sînt umpluţi, fără spaţii libere, cu o masă minerală poroasă care împiedică propagarea exploziei; această masă este îmbibată cu acetonă, în care acetilena se dizolvă sub presiune.

Cantităţi mari de acetilenă se utilizează pentru sudura metalelor. Flacăra suflătorului de acetilenă cu oxigen atinge o temperatură mai înaltă (peste 3000°) decît flacăra altor gaze combustibile. Această temperatură înaltă

nu se datorește atît de mult căldurii de ardere a acetilenei (care, la volume egale, nu este decît cu 45% mai mare decît a metanului și mult mai mică decît a butanului), ci vitezei mai mari de reacție. Arderea acetilenei se produce în două etape, dintre care prima, care decurge conform ecuației:



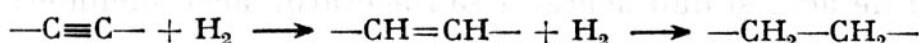
$$C_2H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,CO + H_2$$

are loc în regiunea de temperatură maximă a flăcării suflătorului.

Proprietăți chimice. Reacțiile acetilenei se pot împărți în trei grupe: reacții de adiție, polimerizări și reacții ale grupelor metinice.

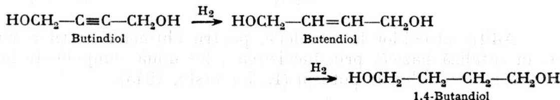
1. *Reacții de adiție.* La tripla legătură a derivaților acetilenei se adiționează aceiași reactivi ca la dubla legătură alchenică. Adiția se face în două etape succesive; una duce la derivați etenici, iar cealaltă la derivați saturați.

a. Hidrogenarea poate fi astfel condusă, încît să se oprească la derivatul etenic:



$$-C{\equiv}C- + H_2 \longrightarrow -CH{=}CH- + H_2 \longrightarrow -CH_2{-}CH_2-$$

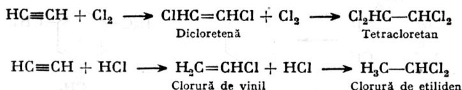
Ca exemplu vom menționa reacția:



$$\underset{\text{Butindiol}}{HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{Butendiol}}{HOCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2OH} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{1,4-Butandiol}}{HOCH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH}$$

Pentru hidrogenarea parțială a unei alchine la o alchenă, cel mai indicat este un catalizator de paladiu, pe suport de carbonat de calciu, otrăvit cu plumb (H. Lindlar, 1952). Despre stereochimia acestei reacții v. p. 781.

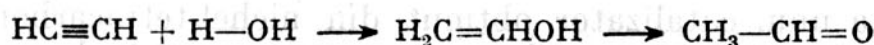
b. Halogenii se adiționează la alchine direct (p. 420), iar hidracizii sub acțiunea catalitică a clorurii mercurice:



$$HC{\equiv}CH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Dicloretenă}}{ClHC{=}CHCl} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Tetracloretan}}{Cl_2HC{-}CHCl_2}$$

$$HC{\equiv}CH + HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorură de vinil}}{H_2C{=}CHCl} + HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorură de etiliden}}{H_3C{-}CHCl_2}$$

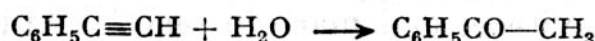
c. Adiția apei (M. G. Kucerov, 1881) se realizează prin introducerea acetilenei într-o soluție diluată de acid sulfuric conținînd sulfat de mercur. Schematic, reacția se poate formula admițînd ca intermediar alcoolul vinilic (v. și p. 657); acesta fiind un enol se izomerizează dînd acetaldehidă:



$$HC{\equiv}CH + H{-}OH \longrightarrow H_2C{=}CHOH \longrightarrow CH_3{-}CH{=}O$$

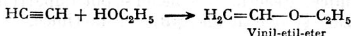
La omologii acetilenei, adiția apei reușește mai ușor decît la primul termen al seriei, și anume catalizatorul de mercur, în unele cazuri, nu mai este

necesar. Din fenilacetilenă se obține, prin încălzire cu acizi diluați, o cetonă, acetofenona:



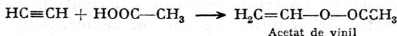
$$C_6H_5C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow C_6H_5CO{-}CH_3$$

d. Asemănător cu adiția apei și sub acțiunea aceluiași catalizator, sulfatul de mercur (sau mai bine a unui catalizator compus din Cl_3CCOOH, BF_3 și HgO), se pot adiționa la acetilenă alcooli (A. E. Favorski, 1887) și acizi. Primii dau naștere eterilor alcoolului vinilic, cum este vinil-etil-eterul, iar cei din urmă esterilor alcoolului vinilic, de ex. acetatului de vinil:



$$HC{\equiv}CH + HOC_2H_5 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}O{-}C_2H_5$$

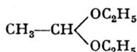
Vinil-etil-eter

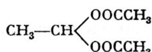


$$HC{\equiv}CH + HOOC{-}CH_3 \longrightarrow H_2C{=}CH{-}O{-}OCCH_3$$

Acetat de vinil

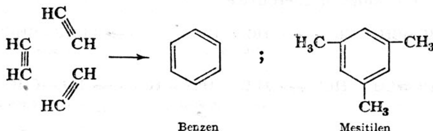
În ambele cazuri, reacția trebuie astfel condusă încît să fie de față un exces mare de acetilenă, altfel derivații vinilici adiționează încă o moleculă de alcool sau de acid și dau acetalul sau acetatul acetaldehidei:





Adiția alcoolilor la acetilene, pentru obținerea eterilor vinilici, reușește și în cataliză bazică, prin încălzirea celor două componente la 150°, în prezența hidroxidului de potasiu (E. Favorski, 1943).

2. *Reacții de polimerizare. a.* Condusă prin tuburi încălzite la 600—800°, acetilena se transformă într-un gudron, care conține ca produs principal benzen (cca. 30%), alături de toluen, naftalină și de hidrocarburi aromatice superioare cu inele condensate, asemănătoare celor izolate din gudroanele cărbunilor de pămînt (M. Berthelot, 1866):

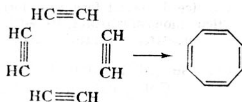


Benzen Mesitilen

Omologii acetilenei pot fi polimerizați și în condiții mai blînde, sub acțiunea acidului sulfuric concentrat. Metilacetilena (propina) dă astfel trimetilbenzenul simetric sau *mesitilenul.*

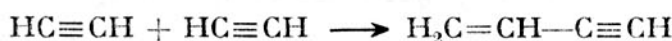
În prezența unui catalizator obținut din nichel-tetracarbonil și trifenilfosfină, $(CO)_2Ni(:P(C_6H_5)_3)_2$, acetilena este transformată în benzen, la 60—70°, cu un randament de 80%, în timp ce alchinele monosubstituite dau derivați 1,3,5- sau 1,2,4-trisubstituiți ai benzenului (W. Reppe, 1948).

b. Sub acţiunea catalitică a cianurii de nichel la 20 at şi 60—70°, acetilena se polimerizează într-un mod neaşteptat, dînd, cu randament mare, ciclooctatetraena (W. Reppe, 1945):



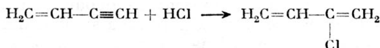
Reacţia aceasta este exotermă ($\Delta H = -170$ kcal/mol), ca dealtfel toate reacţiile de polimerizare.

c. În prezenţa unui catalizator (complex de clorură cuproasă şi clorură de amoniu, în soluţie apoasă) se formează vinilacetilenă (J. A. Nieuwland, 1931):



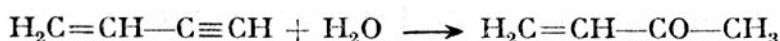
$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

Acest compus foarte nesaturat are o triplă legătură reactivă. Prin adiţia acidului clorhidric în soluţie apoasă, în prezenţa clorurii cuproase, el dă clorbutadiena *(cloropren)*:



$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \longrightarrow H_2C{=}CH{-}C(Cl){=}CH_2$$

Prin adiţia apei, care are loc după schema descrisă mai înainte, se obţine metil-vinil-cetona:



$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow H_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$$

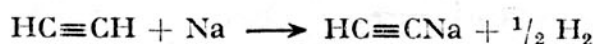
Prin polimerizarea cloroprenului se obţine cauciucul sintetic neopren sau sovpren.

d. Încălzită în prezenţa cuprului metalic şi a urmelor de oxigen, la 200—250°, acetilena se transformă într-un polimer macromolecular, voluminos, cu formula $(CH)_n$, numit *cupren*.

3. *Compuşi metalici ai alchinelor*. Datorită hibridizării *sp* a atomului de carbon triplu legat, atomii de hidrogen ai grupelor $\equiv$CH au caracter slab acid şi pot fi înlocuiţi cu metale (v. „Combinaţii organo-metalice").

Carbonul hibridizat *sp* din acetilene conţine o proporţie mai mare de orbital *s* (1/2), decît atunci cînd este hibridizat sp^2 (1/3 orbital *s*) sau sp^3 (1/4 orbital *s*). Orbitalul 2*s*, fiind de energie mai joasă decît orbitalii 2*p* (fig. 10, p. 63), carbonul hibridizat *sp* reţine mai strîns electronii săi, este mai negativ decît în starea de hibridizare sp^2 şi sp^3; în consecinţă, protonul este cedat mai uşor, legătura C—H din acetilene este mai acidă decît aceea din alchene şi din alcani.

a. *Compuşii alchinelor cu metale alcaline şi alcalino-pămîntoase*. Trecută peste sodiu metalic, încălzit la 150°, acetilena trece în *acetilură de sodiu*:



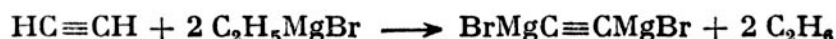
$$HC{\equiv}CH + Na \longrightarrow HC{\equiv}CNa + {}^1/_2\, H_2$$

Pentru scopuri preparative, acetilura de sodiu se obține mai ușor introducînd acetilenă uscată, într-o soluție (albastră) de sodiu metalic în amoniac lichid, pînă la decolorare. Hidrogenul degajat în această reacție reduce o treime din acetilenă la etenă. Această reacție secundară se poate evita, preparînd întîi o soluție de amidură de sodiu, $NaNH_2$, prin tratarea soluției de sodiu în amoniac cu cantități catalitice de azotat feric sau clorură ferică. În această soluție se introduce apoi acetilenă, sau acetilene monosubstituite, $RC{\equiv}CH$, care reacționează la fel. Soluțiile amoniacale de acetilură de sodiu astfel obținute se utilizează direct în sinteze.

Acetilura disodică, Na_2C_2, se obține prin încălzirea acetilurii monosodice, la cca. 220°. Carbura de calciu, CaC_2, este de fapt o *acetilură de calciu*, conținînd, după cum s-a arătat mai sus, ioni C_2^{2-}.

Acetilurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt rezistente la temperatură înaltă, în schimb reacționează energic cu apa, regenerînd alchinele respective.

Compusul dimagnezian al acetilenei se obține introducînd acetilenă în soluția unui compus organo-magnezian obișnuit (J. Joțici, 1902):



$$HC{\equiv}CH + 2\,C_2H_5MgBr \longrightarrow BrMgC{\equiv}CMgBr + 2\,C_2H_6$$

Acest compus dimagnezian este utilizat mult, alături de acetilură monosodică, în sinteze. Acetilenele monosubstituite, $RC{\equiv}CH$, formează în mod similar compuși monomagnezieni.

b. Compușii alchinelor cu metale tranziționale. Introducînd acetilenă într-o soluție amoniacală de cupru monovalent se depune un precipitat amorf, roșu-violet, de *acetilură cuproasă*, Cu_2C_2. În mod similar, dintr-o soluție amoniacală a unei săruri de argint, acetilena precipită *acetilură de argint*, Ag_2C_2, la început galbenă apoi cenușie. Se cunosc și compuși acetilenici ai mercurului bivalent.

Din modul cum se formează, se vede că acetilurile metalelor tranziționale sînt stabile față de apă (numai acizii tari le descompun, regenerînd acetilena). Pe de altă parte, încălzite în stare uscată sau lovite, ele explodează cu mare violență. Acetilura de cupru servește la recunoașterea calitativă a acetilenei în amestec cu alte gaze.

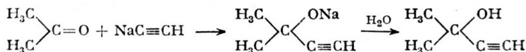
c. Reacțiile acetilurilor metalice. Acetilura de sodiu, în soluție de amoniac lichid, reacționează cu bromuri și ioduri de alchili primari, dînd monoalchil-acetilene, de ex.:

$$C_4H_9Br + NaC{\equiv}CH \longrightarrow C_4H_9{-}C{\equiv}CH + NaBr$$

(Halogenurile de alchili secundari și terțiari elimină, în aceste condiții, hidracid, dînd alchene.)

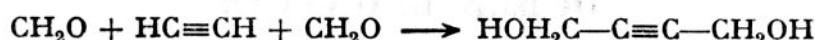
Compușii magnezieni ai acetilenelor reacționează la fel ca derivații organomagnezieni obișnuiți, dar mai puțin energic decît aceștia.

Acetilurile sodice (cel mai bine în amoniac lichid) și acetilurile magneziene (în eter) reacționează cu aldehide și cetone, dînd *alcooli acetilenici* (A. E. Favorski), de ex.:



$$(H_3C)_2C{=}O + NaC{\equiv}CH \longrightarrow (H_3C)_2C(ONa)(C{\equiv}CH) \xrightarrow{H_2O} (H_3C)_2C(OH)(C{\equiv}CH)$$

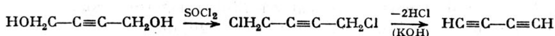
Formal, asemănător reacționează acetilena cu formaldehidă, dînd 1,4-*butindiol* (W. Reppe, 1945):



Condițiile de lucru sînt însă diferite: se comprimă acetilenă la 5 at și 100°, într-o soluție de formaldehidă, în prezență de acetilură de cupru drept catalizator.

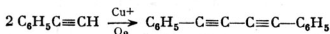
Din aceleași materii prime, dar în alte proporții, se obține *alcoolul propargilic*, $HC{\equiv}C{-}CH_2OH$.

Poliine. *Diacetilena,* care, după cum s-a spus mai sus, se formează, împreună cu triacetilena, ca produs secundar la sinteza acetilenei din metan în arcul electric, se obține sintetic pe calea următoare, din 1,4-butindiol:



Diacetilena este un gaz (p. t. —36°; p. f. 10°), care dă cu sodiu metalic, în soluție de amoniac lichid, un compus monosodic și un compus disodic, ce sînt utilizați în sinteze la fel ca derivații corespunzători ai acetilenei.

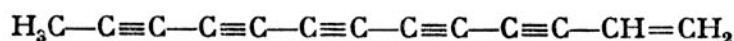
O metodă generală pentru a obține diine și poliine constă în oxidarea acetilurilor cuproase cu clorură cuprică sau fericianură de potasiu sau, mai bine, în agitarea alchinei inițiale cu o soluție de clorură cuproasă și clorură de amoniu, în prezența oxigenului. Astfel din fenilacetilenă se obține difenildiacetilenă:



Prin această metodă au fost obținute numeroase poliine, unele cu catene lungi, de ex.:

Poliine de acest fel au fost utilizate în sintezele carotinoidelor și ale altor produși naturali.

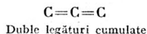
În anii din urmă au fost descoperite numeroase poliine în natură, anume în plante din familiile compoziteelor și umbeliferelor. Acești compuși posedă catene liniare de 8 pînă la 18 atomi de carbon și grupe funcționale (alcooli, acizi, amide etc.). Ca exemplu vom menționa următoarea *pentain-enă,* galbenă, izolată din floarea-soarelui (N. A. Sörensen, 1954):



Reprezentanți mai importanți ai clasei. Cel mai important reprezentant este primul termen al seriei, *acetilena.* În afară de larga utilizare a acestei substanțe pentru sudură, ea mai servește ca materie primă pentru obținerea industrială a unor produși de mare tonaj, ca: acetaldehida, acidul acetic, anhidrida acetică, acetatul de etil, clorura de vinil, acetatul de vinil și polimerii lor, vinilacetilena, cloroprenul, tetracloretanul, tricloretena etc.

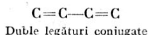
V. HIDROCARBURI NESATURATE CU MAI MULTE DUBLE LEGĂTURI

Cînd o moleculă conține două sau mai multe duble legături, acestea se influențează reciproc și fac să apară proprietăți noi. Această influență este deosebit de puternică atunci cînd legăturile duble sînt mai apropiate în catenă, cum este cazul în următoarele structuri:



$C{=}C{=}C$

Duble legături cumulate



$C{=}C{-}C{=}C$

Duble legături conjugate

Cînd sînt mai depărtate în catenă (duble legături izolate), influența reciprocă a dublelor legături este de obicei neglijabilă.

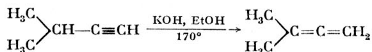
Hidrocarburi cu duble legături cumulate. Primul termen al seriei, *alena*, se obține prin eliminarea bromului din dibrompropenă:

$$CH_2{=}CBr{-}CH_2Br + Zn \longrightarrow CH_2{=}C{=}CH_2 + ZnBr_2$$

La temperatura obișnuită, alena este un gaz (p. f. —34,3°). Proprietățile ei chimice se apropie mult de ale metilacetilenei izomere cu ea, în care se și transformă ușor prin încălzire cu sodiu metalic:

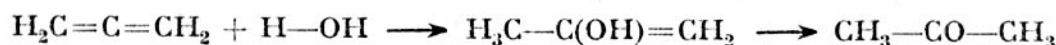
$$H_2C{=}C{=}CH_2 \longrightarrow H_3C{-}C{\equiv}CH$$

S-a vorbit mai sus (p. 285) de izomerizarea 1-alchinelor la 2-alchine. Reacția aceasta are loc prin intermediul unei alene, care este izolabilă numai cînd are doi substituenți la un carbon marginal, de ex.:



$$(H_3C)_2CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[170°]{KOH,\ EtOH} (H_3C)_2C{=}C{=}CH_2$$

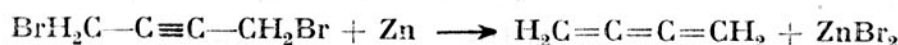
Sub acțiunea acidului sulfuric, alena adiționează apă și dă o cetonă, întocmai ca derivații acetilenei:



$$H_2C{=}C{=}CH_2 + H{-}OH \longrightarrow H_3C{-}C(OH){=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3$$

Cînd sînt substituite în mod adecvat, alenele apar sub formă de enantiomeri (p. 35). Recent au fost descoperiți în natură compuși alenici, în parte optic activi (p. 786).

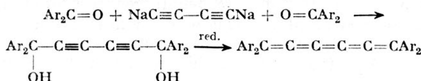
Se numesc *cumulene*, compușii cu mai multe duble legături cumulate. Cel mai simplu reprezentant al clasei, *butatriena*, se obține din 1,4-dibrom-2-butină (obținută din 1,4-butindiol, p. 291) prin eliminarea bromului cu zinc:



$$BrH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2Br + Zn \longrightarrow H_2C{=}C{=}C{=}CH_2 + ZnBr_2$$

Butatriena se polimerizează extrem de ușor, chiar la —78°.
Fenil-cumulenele se obțin, după o metodă generală, din alchine, dialchine, trialchine etc.

disodate, prin condensare cu cetone aromatice și reducerea diolilor obținuți cu clorură de crom(II) sau de vanadiu(II) (R. Kuhn), de ex. (Ar = C_6H_5):

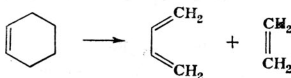


Tetrafenil-hexapentaena, posedînd cinci duble legături, este un compus colorat roșu-închis, remarcabil de stabil (p. t. 302°). Despre stereoizomeria cumulenelor v. p. 36.

Hidrocarburi cu duble legături conjugate. 1. Primul termen al seriei omoloage, 1,3-*butandiena*, numit curent *butadienă*, se obține industrial în mari cantități prin dehidrogenarea catalitică a butenelor:

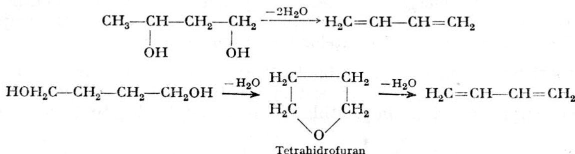
Ca materie primă servesc *n*-butenele obținute prin dehidrogenarea *n*-butanului. Acestea se trec la 675°, peste un catalizator de trioxid de crom pe suport de oxid de aluminiu. Alt procedeu folosește direct fracțiunea butan-butene din gazele de cracare ale petrolului. Aceasta se trece, amestecată cu un mare exces de aburi (pentru a evita formarea cocsului) peste un catalizator de Fe_2O_3, CuO și K_2O pe un suport de MgO, la cca. 700°. Procesul fiind endoterm, gazele trebuie preîncălzite. În aceste condiții se dehidrogenează și *n*-butanul.

2. Butadiena este un produs normal de descompunere termică al hidrocarburilor la temperatură mai înaltă decît temperatura obișnuită de cracare industrială (piroliză, v. p. 407). De aceea gazele de cracare conțin întotdeauna butadienă în mici cantități. Unele hidrocarburi se descompun termic, cu randament mare, în butadienă. Un procedeu bun de laborator, pentru preparat butadienă, constă în conducerea ciclohexenei, în stare de vapori, peste un filament metalic încălzit la roșu printr-un curent electric (N. D. Zelinski):

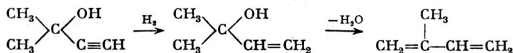


3. Un procedeu industrial pentru obținerea butadienei constă în conducerea etanolului, în stare de vapori, la 400°, peste un catalizator compus în esență din oxid de zinc, cu diferite impurități servind ca activatori (S. V. Lebedev, 1927):

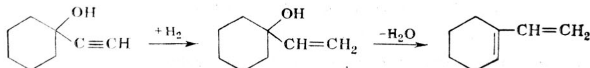
4. Alte procedee constau în eliminare de apă din 1,3-butandiol sau din 1,4-butandiol (p. 287), în stare de vapori, peste catalizatori conținînd acid fosforic:



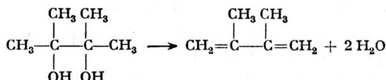
5. 2-*Metilbutadiena* sau *izoprenul* se obține mai greu decît butadiena. În industrie se aplică un procedeu de dehidrogenare a unui amestec de izopentan cu izopentenă și un altul bazat pe condensarea izobutenei cu formaldehidă (p. 688). Se mai poate obține izopren dintr-un alcool acetilenic (p. 290), care se hidrogenează parțial, apoi se deshidratează (A. E. Favorski):



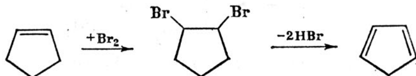
Metoda aceasta servește și pentru prepararea altor **diene**, de ex.:



6. 2,3-*Dimetilbutadiena* se obține din pinacol, prin deshidratare peste oxid de aluminiu, în cataliză heterogenă:



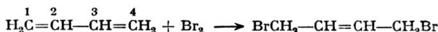
7. *Ciclopentadiena* ia naștere în multe reacții de piroliză, de ex. chiar în piroliza ciclopentenei, la 800°. De aceea apare în capul de distilare al gudroanelor de cărbune și în produșii de piroliză ai petrolului. Sintetic se poate obține din 1,2-dibromciclopentan, prin eliminare de HBr cu baze (N. D. Zelinski):



Proprietăți fizice. Butadiena este un gaz cu p. f. —4,7°; izoprenul fierbe la +34°, 2,3-dimetilbutadiena la 69,6°, iar ciclopentadiena la 42,5°.

Influența reciprocă dintre cele două legături conjugate se manifestă în proprietățile fizice ale dienelor, de exemplu în spectrul de absorbție în ultraviolet (v. vol. II, „Relații între spectrele electronice și structura compușilor organici"), în refracția luminii (produce o „exaltație" a refracției moleculare; v. p. 120) și în conținutul în energie al moleculelor (produce o micșorare a conținutului în energie, deci o stabilizare a moleculei; v. p. 135). În sfîrșit, prin conjugare se produce o modificare a distanțelor interatomice (p. 87).

Proprietăți chimice. Două duble legături conjugate se comportă, în unele din reacțiile lor de adiție, ca un sistem nesaturat unitar; adiția se face în pozițiile marginale 1,4, iar în pozițiile 2,3 apare o dublă legătură nouă, de ex.:



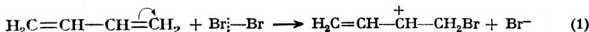
În mod similar se comportă şi compuşii cu mai multe duble legături conjugate, de ex. hexatriena, care adiţionează brom în poziţiile 1,6:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$$

Reacţiile de acest fel au fost observate întîia oară de J. Thiele în 1899 (v. p. 73). Deşi se cunosc şi excepţii (adică adiţii la o singură dublă legătură), reacţiile de adiţie la marginile sistemului de duble legături conjugate se întîlnesc în multe alte clase de compuşi, în afară de diene, şi s-au dovedit de o mare importanţă în întreaga chimie organică. Vom examina cîteva reacţii de acest fel.

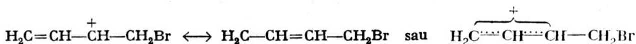
1. Prin *adiţia bromului* la butadienă se formează, în afară de 1,4-dibrom-2-butena formulată mai sus, şi o cantitate mai mică de 3,4-dibrom-1-butenă, rezultată din adiţia bromului la o singură dublă legătură. Adiţia clorului la butadienă, în soluţie de CS_2, duce la produşii de adiţie 1,2 şi 1,4 în proporţie aproximativ egală.

Mecanismul adiţiei bromului la butadienă poate fi înţeles dacă se admite că reacţia decurge în doi timpi, întocmai ca adiţia bromului la o dublă legătură izolată (p. 199). În prima etapă se adiţionează un ion de brom pozitiv la o margine a sistemului de duble legături conjugate (unde densitatea de electroni este maximă din cauza efectului de conjugare):



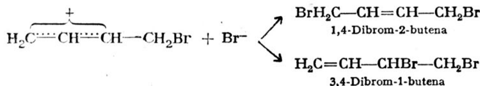
$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br{:}{-}Br \longrightarrow H_2C{=}CH{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2Br + Br^- \quad (1)$$

Carbocationul ce ia naştere astfel cuprinde un sistem de trei atomi, dintre care doi sînt dublu legaţi, iar al treilea are un orbital neocupat (un *cation alilic*). În acest cation, electronii π ai dublei legături tind să împlinească lacuna de electroni de la C^+, repartizîndu-se uniform într-un orbital molecular care acoperă toţi cei trei atomi de carbon, ceea ce se poate formula în două moduri (v. p. 79):



$$H_2C{=}CH{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2Br \longleftrightarrow \overset{+}{H_2C}{-}CH{=}CH{-}CH_2Br \quad \text{sau} \quad H_2C{\cdots}CH{\cdots}CH{-}CH_2Br$$

Ionul alilic este mai stabil, adică este mai sărac în energie, decît ionul ipotetic formulat în reacţia 1 de mai sus. Ionul alilic reacţionează apoi cu ionul de brom, fie în poziţia 4, fie în 2 (nu însă în 3, căci în acest caz nu s-ar putea forma o dublă legătură):



1,4- şi 3,4-Dibrombutenele izomere, menţionate mai sus, se transformă uşor una în alta, pînă la atingerea unui echilibru. Amestecul în echilibru conţine cca. 80% 1,4-dibrombutenă. Această reacţie de izomerizare se produce prin disocierea unui ion Br^-; ambii dibrom-derivaţi izomeri dau naştere aceluiaşi cation alilic, identic cu intermediarul din reacţia de adiţie iniţială (v. „Transpoziţii alilice").

Din cauza acestei reacţii de izomerizare nu se poate determina exact care dintre cele două dibrom-butene este produsul primar în reacţia de adiţie a bromului la butadienă.

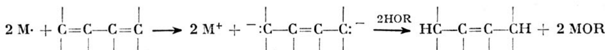
La ciclopentadienă, adiţia bromului are loc, după cele cunoscute pînă astăzi, numai în poziţiile 1,4 (Thiele) dînd un *cis*-dibrom-derivat cristalizat, care se transformă la distilare în izomerul *trans* lichid (Winstein, 1956):

2. *Adiţia acidului clorhidric* la butadienă, care se poate efectua în condiţii în care cei doi produşi rezultaţi, $CH_2{=}CH{-}CHCl{-}CH_3$ şi $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Cl$, nu se izomerizează, a arătat că produsul de adiţie 1,2 se formează în proporţie de 75—80%, iar produsul 1,4 în proporţie de 20—25%. Studiul acesta arată deci că, cel puţin în parte, adiţia 1,4 este o reacţie primară a butadienei.

Vinilacetilena adiţionează primar acidul clorhidric în poziţiile 1,4, dînd un derivat alenic; acesta se izomerizează sub acţiunea clorurii cuproase, trecînd în cloropren (p. 289):

$$HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+HCl} H_2C{=}C{=}CH{-}CH_2Cl \longrightarrow H_2C{=}C(Cl){-}CH{=}CH_2$$

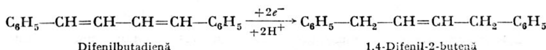
3. *Hidrogenarea dublelor legături conjugate.* Metoda de hidrogenare numită cu „hidrogen în stare născîndă“, este de fapt o hidrogenare efectuată de un metal în prezenţa unui donor de protoni, apă, alcool sau acid: metalul cedează dienei (sau polienei) doi electroni. Prin aceasta iau naştere cationi metalici (care trec în soluţie), iar diena (sau poliena) se transformă într-un dianion; acesta se combină cu doi protoni cedaţi de dizolvant (Ingold, 1929; Barton, 1954) (M = un metal monovalent):



$$2\,M\cdot + C{=}C{-}C{=}C \longrightarrow 2\,M^+ + {}^-{:}C{-}C{=}C{-}C{:}^- \xrightarrow{2HOR} HC{-}C{=}C{-}CH + 2\,MOR$$

Reacţia este analoagă unei reduceri electrolitice la catod. Ea depinde de potenţialul de oxidare a metalului şi de polarizabilitatea (sau afinitatea pentru electroni a) dublelor legături. Afinitatea pentru electroni a alchenelor simple este prea mică, de aceea ele nu se hidrogenează nici chiar cu sodiu în prezenţă de alcooli (v. totuşi unele excepţii, p. 306). Conjugarea unei duble legături alchenice cu o grupă fenil (stiren) sau cu două grupe fenil (stilben) o polarizează suficient pentru a face posibilă hidrogenarea cu sodiu şi alcool, nu însă cu metale cu potenţial de oxidare mai scăzut, ca magneziul sau zincul.

Polienele cu două grupe fenil marginale se hidrogenează uşor cu amalgam de sodiu în etanol:



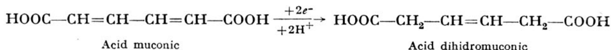
$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_6H_5 \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} C_6H_5{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C_6H_5$$

Difenilbutadienă — 1,4-Difenil-2-butenă

În mod similar se hidrogenează, cu amalgam de sodiu şi alcool, 1,6-difenilhexatriena, 1,8-difeniloctatetraena şi 1,10-difenildecapentaena, dînd dihi-

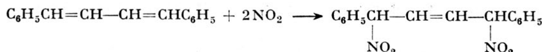
droderivați cu atomi de hidrogen în pozițiile 1,6, 1,8 și 1,10, adică la marginile sistemului conjugat, lîngă grupele fenil (R. Kuhn, 1928).

De asemenea se hidrogenează ușor, cu amalgam de sodiu în soluție apoasă acizii carboxilici:



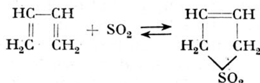
Compușii cu duble legături conjugate mai pot fi hidrogenați și cu hidrogen molecular, în cataliză heterogenă. În acest caz, adiția nu se produce la marginile sistemului conjugat, ci dublele legături se hidrogenează independent, succesiv sau simultan.

4. Difenilbutadiena (care adiționează bromul numai în poziția 1,2) dă cu hipoazotida un nitrozat, prin adiție 1,4:



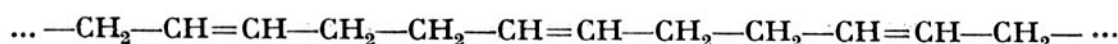
5. Radicalii liberi se adiționează la butadienă în pozițiile 1,4 (v. p. 385).

6. Butadiena și omologii ei se combină cu bioxidul de sulf, dînd o sulfonă ciclică:



Reacția este reversibilă și poate servi pentru izolarea dienelor din amestecuri cu alte hidrocarburi. Sulfona butadienei (p. t. 65°) se descompune în componente la 125°.

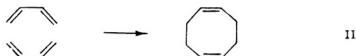
7. *Polimerizarea butadienei* prin lanțuri anionice (sub acțiunea sodiului metalic; v. p. 649) sau prin lanțuri radicalice (polimerizare în emulsie) decurge în esență prin adiții 1,4, ducînd la macromolecule filiforme de tipul:

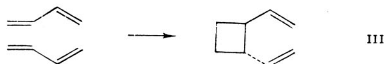


Diversele varietăți de cauciuc sintetic, obținute din butadienă, conțin macromolecule de acest tip. Cauciucul natural este polimerul macromolecular al izoprenului (vol. II, „Cauciucul").

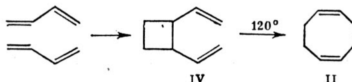
Încălzită la 120°, în prezență de inhibitori ai polimerizării prin lanțuri radicalice, butadiena suferă dimerizare după un mecanism diferit. Produsul principal este vinilciclohexena (I) (S. V. Lebedev, 1935), ce ia naștere printr-o sinteză dien (v. mai departe). Alături de aceasta

se formează, în proporție mai mică (15%) *cis-cis*-1,5-ciclooctadienă (II) (K. Ziegler, 1950) și, într-o proporție și mai mică (5%), *trans*-divinilciclobutan (III) (H. W. B. Reed, 1954):



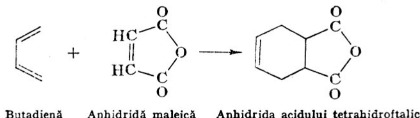


S-a dovedit că II ia naștere printr-o cicloadiție [2+2] analoagă aceleia prin care se formează III (v. p. 234), dar ducînd la *cis*-divinilciclobutan (IV). Compusul acesta, încălzit la 120°, se transformă spontan, printr-o transpoziție Cope (p. 300), în II (E. Vogel, 1958):



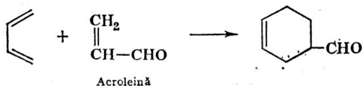
Sinteze dien. O remarcabilă clasă de reacții de adiție în pozițiile 1,4 este cunoscută sub numele de „sinteze dien" (O. Diels, K. Alder, 1928). În aceste reacții, o dienă se unește cu un compus conținînd o dublă legătură reactivă, o „filodienă". Se închide, prin adiție 1,4, un ciclu de șase atomi, cu o dublă legătură în pozițiile 2,3 ale dienei inițiale. Sinteza dien este deci o cicloadiție [4+2] (v. p. 233). Reacția are loc fără catalizatori, prin simpla încălzire a dienei cu filodiena, de obicei la cca. 100—120°. Prin nenumăratele ei variante, sinteza dien a devenit o metodă sintetică extrem de prețioasă.

O filodienă mult utilizată este anhidrida acidului maleic, care reacționează cu cele mai diverse diene:



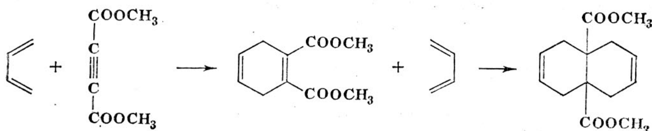
Butadienă Anhidridă maleică Anhidrida acidului tetrahidroftalic

Alte filodiene sînt acroleina, acidul acrilic, esterii și nitrilul acestui acid, chinonele etc.



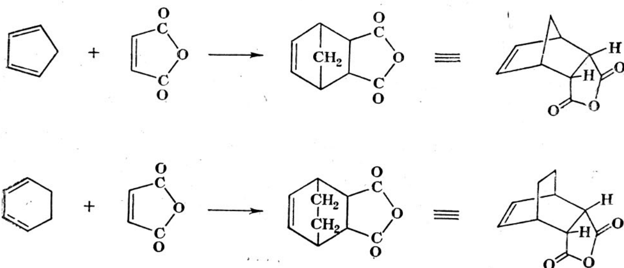
Acroleină

Esterii acidului acetilen-dicarboxilic reacţionează cu o moleculă de butadienă sau, la încălzire mai lungă, cu două molecule:

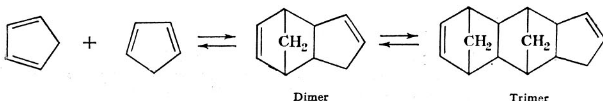


Alchenele simple pot de asemenea servi ca filodiene, dar randamentele sînt mai mici şi temperaturile de lucru mai ridicate.

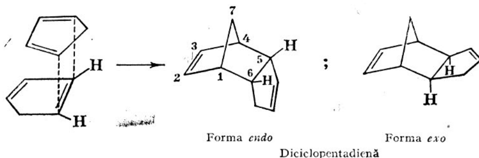
Drept diene pot funcţiona derivaţi ai butadienei substituiţi cu grupe metil, fenil, clor etc. în modul cel mai variat. Ciclopentadiena şi ciclohexadiena iau uşor parte la sinteze dien, dînd naştere unor sisteme ciclice cu punte, care prin această metodă au devenit uşor accesibile. Cu anhidridă maleică reacţiile decurg astfel:



Sinteza dien este o reacţie stereospecifică, adică o reacţie în care se formează un singur izomer dintre toţi cei posibili. Ca exemplu vom discuta *polimerizarea ciclopentadienei*, o reacţie care are loc spontan, la rece, în cîteva ore sau zile şi dă naştere unui dimer, alături de cantităţi mai mici şi descrescînde de trimer, tetramer şi pentamer. Reacţia este reversibilă, căci prin distilare (la cca. 160°) dimerul se retransformă în monomer. Polimerizarea ciclopentadienei decurge după schema dien:



Diciclopentadiena există în două forme stereoizomere: forma *endo* (p. t. 32°) și forma *exo* (lichidă). Forma *endo* este aceea care ia naștere direct la polimerizarea ciclopentadienei. Forma *exo* provine din forma *endo* [1], prin încălzire la 100° sau se formează și direct din ciclopentadienă, dacă polimerizarea se efectuează la această temperatură:

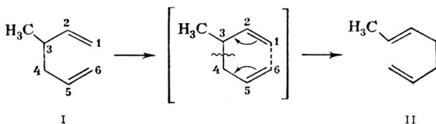


Forma *endo* Forma *exo*
Diciclopentadienă

În produșii sintezelor dien („aducți" dien), substituenții dienei și ai filodienei rețin configurațiile lor relative. O regulă empirică statuează că, în starea de tranziție, diena și filodiena adoptă poziții reciproce astfel încît să aibă loc o „acumulare maximă a nesaturării" (regula adiției *endo* a lui Alder). Această regulă are însă o valoare limitată.

Hidrocarburi cu duble legături izolate. Aceste hidrocarburi conțin duble legături separate printr-o catenă saturată formată din unul sau mai mulți atomi de carbon. Influența reciprocă a dublelor legături este neglijabilă. Metodele de obținere și reacțiile acestor compuși sînt întru totul asemănătoare celor ale alchenelor simple.

O reacție ieșită din comun, cunoscută sub numele de *transpoziție Cope*, se întîlnește însă la dienele cu duble legături în poziția 1,5. S-a observat că derivații substituiți ai dialilului (1,5-hexadiena; III) schimbă prin încălzire poziția substituentului (A. C. Cope, 1940). Astfel, 3-metil-1,5-hexadiena (I) se transformă la 300° în 1,5-heptadienă (II):



Această reacție constă (cel puțin formal) în unirea atomilor de carbon din pozițiile 1 și 6, ruperea legăturii 3,4 și migrarea dublelor legături în sensul arătat de săgeți.

---

[1] În izomerul *endo* substituentul este orientat spre interiorul cuștii formate de ciclul de bază (atomii de carbon C_1—C_6 în exemplul menționat), respectiv opus punții, iar în izomerul *exo* în exteriorul cuștii, respectiv de aceeași parte cu puntea (v. și p. 479).

Transpoziția Cope este un exemplu de *reacție sigmatropică*. În acest tip de reacții, o legătură simplă, σ (în exemplul de mai jos, legătura C—R), migrează de-a lungul unui sistem de duble legături:

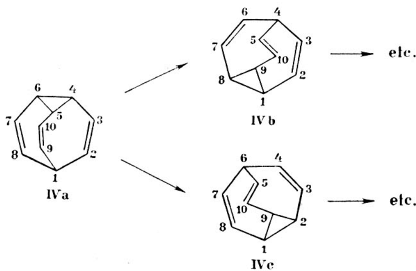
În transpoziția Cope, legătura σ-3,4 (v. numerotarea din formula I) se regăsește la sfîrșitul reacției în poziția 1,6, ca și cum ar avea loc o migrare concomitentă de-a lungul a două sisteme de legături duble.

Transpoziția Cope este o reacție permisă de regulile de selecție Woodward-Hoffmann, care sînt descrise în vol. II.

Se cunosc nenumărate exemple de transpoziție Cope la compuși în care sistemul dialilic poartă substituenții cei mai variați sau este inclus într-un ciclu.

Un caz aparte se întîlnește la compușii la care produsul de reacție al transpoziției Cope și materia primă au aceeași structură *(transpoziție Cope degenerată)*. Cel mai simplu exemplu este chiar dialilul:

Un exemplu deosebit de interesant de transpoziție Cope degenerată îl prezintă *bulvalena* (IV). S-a prevăzut (W. v. E. Doering, 1963) că în molecula acestei substanțe fiecare atom de carbon trebuie să se găsească pe rînd în inelul ciclopropanic, la dubla legătură și la capul de punte[1], ca urmare a transpozițiilor Cope degenerate. Cu alte cuvinte, în anumite condiții de temperatură în care transpoziția Cope este suficient de rapidă, moleculele acestei substanțe trebuie să aibă o *structură fluctuantă*.



Comportarea bulvalenei, sintetizată curînd după aceea pe cale fotochimică (G. Schröder, 1963), iar mai tîrziu printr-o sinteză în mai multe etape (W. v. E. Doering, 1967), corespunde întru totul acestor previziuni. Cercetarea spectrelor de rezonanță magnetică nucleară la diferite temperaturi a arătat că la —85° structura bulvalenei este „înghețată"; în spectru (fig. 55*a*)

[1] De ex. atomul de carbon nr. 6 în IVa, IVb și respectiv IVc.

există două semnale, unul corespunzînd la 6 protoni olefinici şi altul la 4 protoni alifatici (3 din inelul ciclopropanic şi unul la capul de punte). La +120° se obţine însă un singur semnal (fig. 55*b*) prin echivalarea tuturor protonilor din moleculă datorită transpoziţiilor degenerate rapide care au loc la această temperatură. În aceste condiţii, molecula bulvalenei poate fi descrisă ca fiind formată din 10 grupe CH între ai căror atomi de carbon, aflaţi aproximativ pe o sferă, se formează şi se desfac încontinuu legături.

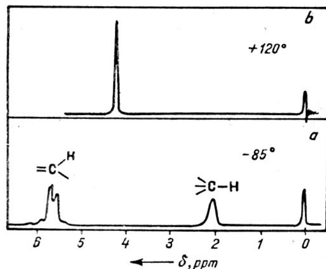
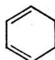


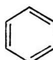
Fig. 55. Spectrul de rezonanţă magnetică nucleară al bulvalenei la —85° şi +120°. (Semnalul de la $\delta = 0$ se datoreşte standardului intern, tetrametilsilanul.)

Poliene ciclice. În seria ciclohexanului sînt posibile două diene şi o trienă, toate cunoscute:

1,4-Ciclohexadienă



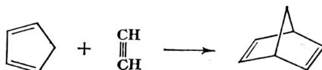
1,3-Ciclohexadienă



Ciclohexatrienă (Benzen)

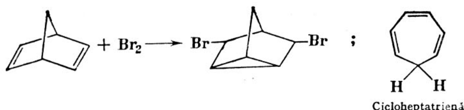
În timp ce dienele ciclohexanului sînt substanţe nesaturate, aşa cum se prevede pe baza formulelor lor, *ciclohexatriena* sau *benzenul* se distinge prin proprietăţi chimice cu totul neaşteptate. Din cauza importanţei teoretice şi practice excepţionale a benzenului pentru întrega chimie organică se acordă structurii benzenului un capitol special. Celelalte poliene ciclice nu pot fi discutate cu folos decît împreună cu benzenul (p. 312).

Diene policiclice cu punte. *Biciclo*[2,2,1]*heptadiena* sau *norbornadiena* se obţine prin sinteză dien din ciclopentadienă şi acetilenă, sub presiune, la cca. 350°:

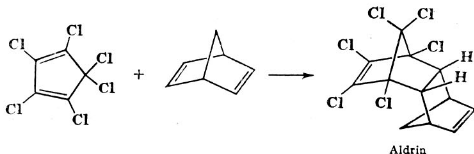


Bicicloheptadiena este un lichid cu p.f. 89°. Prin hidrogenare catalitică se saturează întîi o dublă legătură obţinîndu-se bicicloheptena (norbornena; v. p. 246) şi apoi ambele, obţinîndu-se bicicloheptanul (norbornanul; p. 245). Din cauza apropierii în spaţiu a celor două duble legă-

turi, ele se influențează, în unele reacții, în mod neobișnuit, dînd compuși triciclici. Astfel prin adiția bromului se formează dibrom-nortriciclen alături de alți compuși (S. Winstein, 1956):



Prin încălzire la 400°, bicicloheptadiena suferă izomerizare la *cicloheptatrienă* (tropilidenă). Dublele legături din bicicloheptadienă sînt reactive. Cu hexaclorciclopentadienă (obținută prin clorurarea totală a ciclopentadienei sau a pentanului) ea reacționează după schema dien, dînd un aduct cu proprietățile unui puternic insecticid, numit *aldrin*:



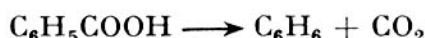
Aldrin

VI. STRUCTURA BENZENULUI ȘI STAREA AROMATICĂ

Istoric. La epoca apariției teoriei structurii (1855—1865) s-a introdus obiceiul de a împărți combinațiile organice în două clase: *alifatice* (sau grase) și *aromatice*. Printre cele dintîi se numără grăsimile; numele celor din urmă se datorește atît mirosului caracteristic al unor reprezentanți mai cunoscuți ai clasei (de ex. benzaldehida sau uleiul de migdale amare v. p. 7) cît și faptului că multe din ele se extrăgeau din materiale naturale plăcut parfumate (uleiuri eterice, rășini și balsamuri vegetale).

Întîi a fost lămurită structura combinațiilor alifatice, după cum s-a arătat înainte (p. 10). Combinațiile aromatice se deosebesc de cele alifatice prin conținutul lor procentual mai scăzut în hidrogen, respectiv mai mare în carbon. Deși se observase, și în seria aromatică, existența de serii omoloage și de grupe funcționale, la fel ca în seria alifatică, formulele compușilor aromatici nu puteau fi deduse în mod simplu din a metanului, ca ale compușilor alifatici, iar prin reacții de degradare ale moleculelor (de ex. oxidări urmate de decarboxilări etc.) nu se putea ajunge niciodată la substanțe cu molecule conținînd mai puțin decît șase atomi de carbon. S-a conchis de aici că toți compușii aromatici au un miez comun, bogat în carbon. Acesta a fost numit ***nucleul aromatic.***

Cel mai simplu compus aromatic, *benzenul*, cu formula moleculară C_6H_6, a fost descoperit de Faraday, în 1825, într-un lichid ce se depune din gazul de luminat, la comprimare. Mai tîrziu s-a observat că benzenul se formează la decarboxilarea acidului benzoic (prin distilare uscată cu calce sodată). Acidul benzoic, la rîndul său, se obținea dintr-o rășină extrasă din arborele *Styrax benzoin*, numită benzoe sau smirnă (Mitscherlich, 1834):



$$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_6 + CO_2$$

Timp de cîțiva ani, aceasta a fost singura metodă de preparare a benzenului. În gudroanele cărbunilor fosili, benzenul a fost descoperit de A. W. Hofmann, în 1845, devenind astfel un produs ușor accesibil.

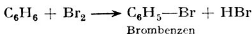
Metilbenzenul sau *toluenul*, $C_6H_5CH_3$, a fost izolat întîi dintr-o rășină vegetală sud-americană, balsamul de Tolu, iar apoi din gudroane.

Proprietățile benzenului (caracterul aromatic). 1. Formula moleculară C_6H_6, săracă în hidrogen, sugerează că benzenul are un caracter nesaturat (hidrocarbura saturată cu șase atomi de carbon are formula C_6H_{14}). Comportarea benzenului este însă mai degrabă aceea a unui compus saturat. Față de soluția alcalină de permanganat, un reactiv specific al dublei legături (p. 254), benzenul este complet rezistent. Numai soluția acidă de permangant oxidează încet benzenul. Nici apa de brom, un alt reactiv specific al dublei legături alchenice, nu reacționează cu benzenul.

Toluenul și alți derivați ai benzenului cu catene laterale saturate sînt oxidați de către permanganat la aceste catene; nucleul benzenic rămîne însă neatins. Din toluen se formează astfel acid benzoic:

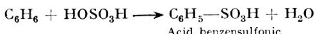
$$C_6H_5—CH_3 + 3\,[O] \longrightarrow C_6H_5—COOH + H_2O$$

2. Acizii clorhidric și bromhidric nu reacționează cu benzenul. Halogenii însă, și la fel acidul sulfuric și acidul azotic, în loc de reacții de adiție, dau ușor și cu randamente mari *reacții de substituție*:



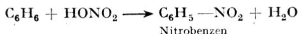
$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5—Br + HBr$$

Brombenzen



$$C_6H_6 + HOSO_3H \longrightarrow C_6H_5—SO_3H + H_2O$$

Acid benzensulfonic



$$C_6H_6 + HONO_2 \longrightarrow C_6H_5—NO_2 + H_2O$$

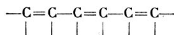
Nitrobenzen

Aceste reacții de substituție și altele de același fel sînt proprietatea chimică cea mai caracteristică a compușilor aromatici.

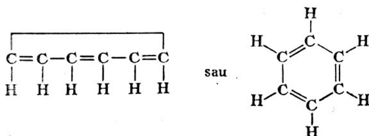
3. Compușii hidroxilici aromatici (fenolii) sînt mai acizi decît compușii hidroxilici alifatici (alcoolii). La fel, acizii aromatici sînt puțin mai tari decît acizii alifatici. Aminele aromatice sînt baze mai slabe decît aminele alifatice. Nucleul benzenic are deci o *influență acidifiantă* asupra grupelor funcționale.

4. Caracteristică este, în sfîrșit, marea *stabilitate termică* a compușilor aromatici. Benzenul poate fi încălzit scurtă vreme la 900°, fără a se descompune.

Formula lui Kekulé. Prima formulă de structură a benzenului a fost propusă de Kekulé în 1865. Pornind de la formula moleculară, C_6H_6, și de la principiul că hidrogenul este monovalent și carbonul tetravalent, cei șase atomi de carbon se pot scrie sub forma unei catene, uniți doi cîte doi prin duble legături:



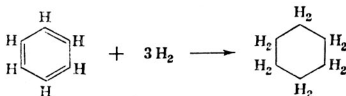
Din cele opt valențe rămase, șase au fost atribuite celor șase atomi de hidrogen, iar două unite între ele, ajungîndu-se astfel la prima formulă ciclică:



Încă de la început a fost clar că formula lui Kekulé este imperfectă și nu reprezintă decît aproximativ proprietățile benzenului. În anii care au urmat după apariția formulei lui Kekulé au fost propuse alte formule, majoritatea posedînd legături transversale sau dirijate de la atomii de carboni periferici spre centru (v. p. 76 și nota de la p. 324). Aceste formule nu mai au astăzi decît un interes istoric. Formula lui Kekulé s-a dovedit a fi o aproximație destul de bună căci, grație ei, a fost posibilă dezvoltarea uriașă, într-un timp scurt, a chimiei aromatice și crearea unei mari industrii chimice.

O primă obiecție împotriva formulei lui Kekulé este neconcordanța ei cu caracterul saturat al benzenului. O combinație cu o asemenea structură (de ciclohexatrienă) ar trebui să fie nesaturată și să se polimerizeze ușor, prin analogie cu ciclopentadiena și 1,3-ciclohexadiena. Benzenul nu se polimerizează și, după cum s-a mai spus, nu dă reacțiile analitice tipice ale compușilor nesaturați. Totuși nesaturarea benzenului nu este complet suprimată, ci numai atenuată.

Reacții de adiție ale benzenului. 1. Benzenul adiționează șase atomi de hidrogen în prezența catalizatorilor de hidrogenare, dînd ciclohexan:

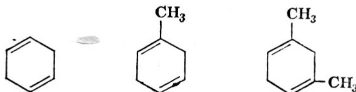


S-au făcut încercări de a efectua reacţia aceasta în etape, adică de a adiţiona întîi doi atomi de hidrogen spre a obţine ciclohexadienă, apoi alţi doi spre a obţine ciclohexenă şi în sfîrşit încă doi, spre a obţine ciclohexan:

Dacă se întrerupe reacţia înainte de sfîrşit, amestecul conţine numai benzen şi ciclohexan. Cei doi intermediari, ciclohexadiena şi ciclohexena, nu pot fi izolaţi, fiindcă ei se hidrogenează cu viteză mult mai mare decît benzenul. (Ciclohexena se hidrogenează repede, peste un catalizator de nichel, la 80°; peste acelaşi catalizator, hidrogenarea benzenului nu are loc decît la 180°. La această temperatură, cele două alchene se hidrogenează extrem de repede.) Cu alte cuvinte, hidrogenarea primei legături a benzenului decurge mult mai încet decît a celorlalte două.

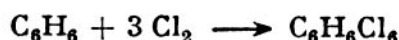
Hidrogenarea cu metale şi donori de protoni. Se ştie că alchenele simple nu pot fi hidrogenate prin această metodă, care este însă aplicabilă la polienele aciclice. De asemenea, după cum se ştie de mult, naftalina şi antracenul se hidrogenează uşor cu sodiu şi alcool. La benzen reacţia aceasta reuşeşte numai în anumite condiţii.

Benzenul poate fi hidrogenat parţial cu o soluţie de Na metalic în NH_3 lichid, căreia i se adaugă CH_3OH ca donor de protoni (A. J. Birch, 1940). Metoda aceasta este utilizată preparativ. Din benzen se obţine 1,4-dihidrobenzenul (1,4-ciclohexadiena); din toluen şi din 1,3-dimetilbenzen se obţin dihidro-derivaţi analogi:



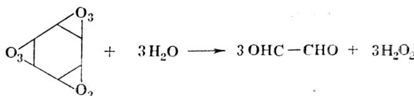
În condiţiile acestei reacţii se pot hidrogena, deşi greu, chiar duble legături izolate, de ex. 1-hexena la *n*-hexan. La hidrogenarea benzenului se formează în proporţie mică, alături de 1,4-ciclohexadienă, ciclohexenă şi puţin ciclohexan. În loc de sodiu se utilizează pentru hidrogenări de acest fel şi litiul. Altă metodă utilizează litiu în amine alifatice, ca etilamina.

2. Clorul şi bromul se adiţionează la dublele legături ale benzenului, sub influenţa luminii directe a soarelui, şi dau hexaclor- şi hexabromciclohexan (Faraday, 1826):



$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$

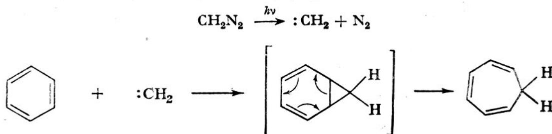
3. Cu ozonul benzenul dă o triozonidă foarte explozivă, care se descompune cu apă în trei molecule de glioxal:



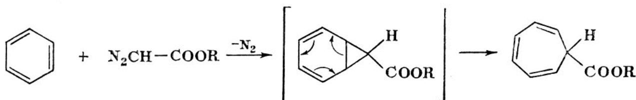
4. Diazo-derivaţii alifatici reacţionează cu o singură dublă legătură a benzenului. Diazometanul se descompune sub acţiunea luminii, dînd o *carbenă*,

:CH_2, foarte reactivă (v. „Carbenele"), care se adiţionează imediat la benzen. Compusul biciclic, format primar, nu poate fi izolat, obţinîndu-se direct cicloheptatriena (W. von E. Doering, 1954):

$$CH_2N_2 \xrightarrow{h\nu} :CH_2 + N_2$$

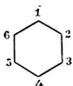


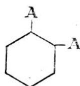
În mod similar reacţionează esterul diazoacetic dînd esterul acidului cicloheptatrien-carboxilic formulat mai jos (alături de izomeri ai acestuia cu dublele legături în alte poziţii) (E. Buchner, 1903):



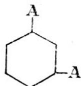
Echivalenţa legăturilor C—C în benzen. 1. S-a observat încă de mult (Ladenburg, 1869) că formula lui Kekulé prevede, la derivaţii disubstituiţi ai benzenului, existenţa unor izomeri care nu au fost găsiţi în realitate. Aşa de ex. următoarele două formule:

conţinînd doi substituenţi învecinaţi (în poziţia 1,2 sau *orto*) ar trebui să reprezinte doi compuşi deosebiţi. În realitate nu s-a observat niciodată o asemenea izomerie. Din examinarea a numeroase fapte experimentale se poate trage cu certitudine concluzia că cele două poziţii adiacente în benzen, poziţiile 1,2 şi 1,6, sînt echivalente între ele. În mod similar, experienţa arată că poziţiile 1,3 şi 1,5 sînt echivalente. În consecinţă nu pot exista decît trei derivaţi disubstituiţi izomeri ai benzenului, care se desemnează în nomenclatura curentă prin prefixele *orto*, *meta* şi *para* (fără să fie nevoie să se creeze un nume special pentru poziţiile 1,2, faţă de 1,6 sau 1,3 faţă de 1,5):

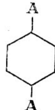




orto

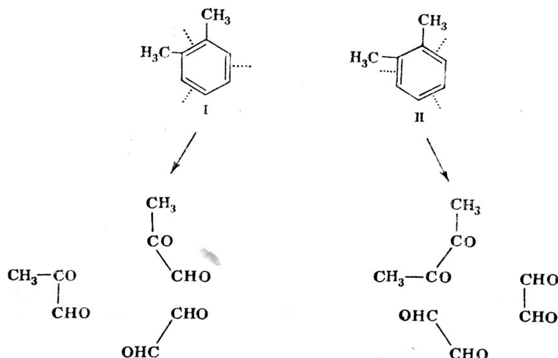


meta



para

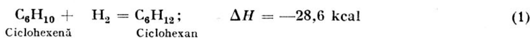
2. Ozonizarea *orto*-dimetilbenzenului (*orto*-xilenul) duce la rezultate similare. Dacă formula lui Kekulé ar fi corectă, *orto*-xilenul ar trebui să aibă fie structura I, fie structura II. Din I ar trebui să rezulte două molecule de metilglioxal și una de glioxal; din II ar trebui să rezulte două molecule de glioxal și una de diacetil:



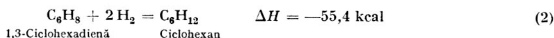
În realitate se obțin toți cei trei produși de oxidare, glioxal, metilglioxal și diacetil (A. Levine și A. Cole, 1932), în raport molecular exact de 3:2:1 (J. P. Wibaut, 1941). *orto*-Xilenul se comportă deci ca și cum ar fi un amestec de I și II, în părți egale, sau mai corect, ca și cum cele șase legături C—C din ciclu ar reacționa la fel de ușor cu ozonul.

Cercetarea chimică duce la concluzia că *cele șase legături* C—C *din inelul benzenic sînt echivalente.* La aceeași concluzie duce și cercetarea fizică.

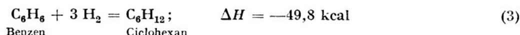
Energetica moleculei de benzen. Căldura de hidrogenare a primei duble legături din molecula benzenului nu poate fi măsurată direct. Dar ea se află ușor, prin aplicarea legii lui Hess, din următoarele determinări exacte de călduri de reacție (G. B. Kistiakovski; v. p. 136):



$$\underset{\text{Ciclohexenă}}{C_6H_{10}} + H_2 = \underset{\text{Ciclohexan}}{C_6H_{12}}; \qquad \Delta H = -28{,}6 \text{ kcal} \tag{1}$$

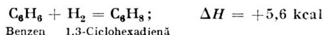


$$\underset{\text{1,3-Ciclohexadienă}}{C_6H_8} + 2\,H_2 = \underset{\text{Ciclohexan}}{C_6H_{12}} \qquad \Delta H = -55{,}4 \text{ kcal} \tag{2}$$



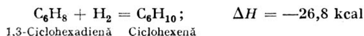
$$\underset{\text{Benzen}}{C_6H_6} + 3\,H_2 = \underset{\text{Ciclohexan}}{C_6H_{12}}; \qquad \Delta H = -49{,}8 \text{ kcal} \tag{3}$$

Adunînd ecuația 2 inversată cu ecuația 3, se ajunge (prin metoda expusă la p. 132) la:



$$\underset{\text{Benzen}}{C_6H_6} + H_2 = \underset{\text{1,3-Ciclohexadienă}}{C_6H_8}; \qquad \Delta H = +5{,}6 \text{ kcal}$$

La fel se află căldura de reacție a hidrogenării celei de-a doua duble legături a benzenului, adunînd ecuația 1 inversată cu ecuația 2:



$$C_6H_8 + H_2 = C_6H_{10}; \qquad \Delta H = -26{,}8 \text{ kcal}$$

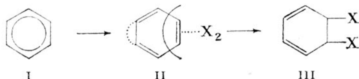
1,3-Ciclohexadienă Ciclohexenă

După cum se vede, în timp ce hidrogenarea unei duble legături izolate (ciclohexena) și a unei duble legături făcind parte dintr-un sistem conjugat deschis (1,3-ciclohexadiena) decurge cu degajare mare de energie, hidrogenarea primei duble legături din molecula benzenului nu numai că nu este însoțită de degajare de energie, ci necesită un consum de 5,6 kcal/mol. Se deduce de aici că starea electronilor π, în inelul benzenic, este *o stare de o deosebită stabilitate*, datorită conjugării de un tip special a legăturilor acestui inel (p. 78).

Măsura stabilității produsă de conjugare este *energia de conjugare*. S-au arătat în alt loc metodele experimentale prin care se determină energia de conjugare a benzenului (p. 135). Amintim că energia de conjugare poate fi calculată și prin procedeele de aproximație mecanic cuantică. Toate metodele conduc, pentru energia de conjugare a benzenului, la aceeași valoare de cca. 36 kcal/mol. Energia aceasta reprezintă diferența între energia moleculei de benzen și energia unei molecule ipotetice în care cele trei legături ar avea aceeași energie ca în ciclohexenă.

Ori de cîte ori un sistem chimic poate suferi o transformare în care se formează un nucleu aromatic, această transformare *(aromatizare)* se va produce spontan, cu degajare de energie. Aromatizarea este forța motoare a unui mare număr de reacții organice. Un frumos exemplu este transformarea cantitativă ireversibilă (disproporționarea) pe care o suferă ciclohexena, în contact cu un catalizator de platină (v. p. 135).

Cînd un compus aromatic suferă o reacție în care starea aromatică este desființată, se consumă energie. Să considerăm reacția de adiție (schematizată) a unui reactant X_2 la un compus aromatic. În momentul cînd X_2 se apropie de nucleul aromatic (I), doi atomi C trebuie să dispună de cei doi electroni π ai lor pentru a putea reacționa; aceasta provoacă localizarea, sub formă de duble legături, și a celorlalți patru electroni π, ca în II:



Compusul III conține un sistem conjugat deschis, cu energie de conjugare mică. În ipoteza plauzibilă că energia de conjugare a acestui sistem este egală cu a butadienei (cca. 3 kcal; v. p. 137), energia necesară pentru a ajunge de la I la III va fi cel puțin egală cu diferența dintre cele două energii de conjugare: 36—3 = cca. 33 kcal/mol. Această energie este furnizată de reacția dintre X_2 și nucleul aromatic.

Dintre numeroșii reactanți ce se adiționează la dubla legătură alchenică, majoritatea nu pot însă furniza energia necesară pentru localizarea dublelor

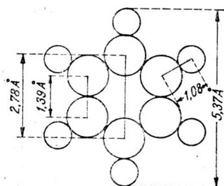


Fig. 56. Geometria moleculei benzenului.

legături. De aceea nu se adiţionează la nucleul aromatic decît reactanţii excepţional de bogaţi în energie: atomi liberi la adiţia clorului şi bromului, atomi liberi chimiosorbiţi pe un catalizator heterogen la adiţia hidrogenului, o carbenă la reacţia cu ester diazoacetic, sau ozonul, care posedă aproape energia unui atom liber.

Reacţiile de substituţie sînt atît de favorizate în seria aromatică fiindcă au loc printr-un mecanism ce nu necesită o cheltuială de energie atît de mare, ca în cazul adiţiei (v. p. 334).

Geometria moleculei benzenului. Prin analiza cu raze X a benzenului cristalizat şi prin metoda difracţiei electronilor, aplicată la benzen în stare gazoasă, s-a stabilit că molecula are forma unui *hexagon regulat şi plan.* Distanţele între atomii de carbon sînt de 1,39 Å şi egale între ele (fig. 56). La omologii şi derivaţii benzenului, cum sînt hexametilbenzenul, resorcina şi mulţi alţii, distanţele dintre atomii de carbon ai nucleului benzenic sînt invariabil de 1,39 Å. Configuraţia plană a nucleului benzenic este dovedită şi prin momentele electrice ale derivaţilor disubstituiţi (p. 110). Studiul spectrului în infraroşu al benzenului şi al deutero-benzenului a condus la identificarea tuturor tranziţiilor vibratorii, confirmînd structura regulată şi plană a moleculei (Ingold, 1938).

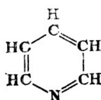
Distanţa de 1,39 Å reprezintă aproximativ lungimea unei legături 50% dublă, 50% simplă (p. 87). Este de remarcat că această distanţă este sensibil mai mică decît media aritmetică dintre legătura simplă (1,54 Å) şi legătura dublă (1,33 Å), în concordanţă cu faptul că molecula este stabilizată prin conjugare. Configuraţia plană a moleculei este de asemenea un efect al conjugării. Unghiul de 120° este, pe de o parte, unghiul intern al hexagonului regulat, pe de alta este unghiul de valenţă al carbonului cu hibridizare sp^2 (p. 71). Ciclul benzenului este deci fără tensiune.

Rezultatele acestea ale măsurătorilor fizice confirmă întru totul concluziile fizicii teoretice discutate în alt loc (p. 75), potrivit cărora cei şase orbitali p, de la fiecare atom de carbon, ocupaţi fiecare cu cîte un electron π, se contopesc în orbitali moleculari extinşi. Prin această *delocalizare* a electronilor, sistemul este considerabil stabilizat şi cele şase legături C—C devin echivalente. Energiile de conjugare (rezonanţă) şi frecvenţele spectrului în ultraviolet, calculate prin metodele mecanicii cuantice, coincid surprinzător de bine (ţinînd seama de simplificările introduse) cu rezultatele experimentale.

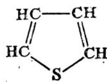
Formule. Ori de cîte ori se urmăreşte numai reprezentarea sumară a structurii unei molecule aromatice (de ex. pentru a indica poziţia substituenţilor) se recomandă utilizarea formulei Kekulé. Pentru o precizare mai bună a repartiţiei electronilor este uneori preferabilă formularea prin structuri limită (Ia şi

Ib) sau prin hexagoane din linii pline şi linii punctate (II), analoage cu formulele folosite pentru reprezentarea altor sisteme conjugate. Echivalente cu acestea sînt formulele cu cerc înscris (III), care se bucură de o largă răspîndire în anii din urmă (v. p. 317).

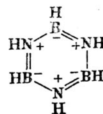
Condiţiile structurale ale stării aromatice. Benzenul este cel mai simplu şi cel mai bine studiat sistem aromatic, dar nicidecum singurul. Reprezentanţi cu caracter aromatic se întîlnesc în toate clasele de compuşi ciclici. Au caracter aromatic, mai mult sau mai puţin asemănător benzenului, nu numai cîţiva compuşi nesaturaţi carbociclici, dar şi o serie nesfîrşită de compuşi heterociclici, printre care vom menţiona numai piridina şi tiofenul. Chiar şi unii compuşi anorganici, cum este borazolul numit şi „benzenul anorganic" (izoelectronic cu benzenul), se caracterizează printr-o stabilitate deosebită. Se poate deci vorbi de o stare specială a sistemelor ciclice, *starea aromatică*. Se pune întrebarea firească: ce condiţii structurale trebuie să îndeplinească un compus spre a avea un caracter aromatic?



Piridină



Tiofen



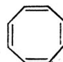
Borazol

Conform teoriilor clasice ale chimiei, în special conform teoriei conjugării a lui Thiele (p. 73), un compus aromatic ar putea fi definit ca un sistem polienic, ciclic, cu conjugare neîntreruptă. Potrivit acestei concepţii, ciclopentadiena şi cicloheptatriena nu trebuie să posede, iar ciclobutadiena şi ciclooctatetraena ar trebui să posede caracter aromatic.

Ciclopentadiena

Cicloheptatriena

Ciclobutadiena


Ciclooctatetraena

Această prevedere se verifică în ceea ce priveşte primii doi compuşi, nu însă ultimii. Ciclobutadiena şi ciclooctatetraena sînt substanţe extrem de nesaturate, prima chiar atît de reactivă încît nu poate fi izolată decît în condiţii speciale (p. 315).

Conjugarea continuă, într-un sistem ciclic, nu este deci o condiție suficientă pentru a determina caracterul aromatic. Încă din secolul trecut, E. Bamberger (1891) a semnalat importanța numărului *șase*, pentru apariția stării aromatice, postulînd că starea aromatică este determinată de prezența, într-un ciclu, a șase „valențe potențiale". Acestea erau reprezentate, în cazul benzenului, prin linii de valență emanînd de la fiecare atom și dirijate spre interiorul inelului. La inelele de cinci atomi, de felul tiofenului, Bamberger admitea două legături potențiale la heteroatom. Tradusă în limbaj electronic, această teorie poate fi astfel formulată: starea aromatică este determinată de prezența unui *sextet aromatic* (R. Robinson, 1925), adică a șase electroni π într-un ciclu. Sextetul reprezintă o configurație de electroni deosebit de stabilă, comparabilă cu octetul gazelor inerte.

Teoria mecanicii cuantice a confirmat concepția despre sextetul aromatic, extinzînd-o totodată. Prin calcule bazate pe teoria orbitalilor moleculari, s-a ajuns la concluzia că au energie de conjugare mare și prin urmare prezintă stabilitate aromatică sistemele polienice monociclice, care posedă un număr de $4n+2$ electroni π (n fiind $= 0, 1, 2, 3$ etc.) (E. Hückel, 1931). Potrivit acestei teorii, au deci caracter aromatic toate ciclurile cu 2, 6, 10, 14 etc. electroni π în sistemul conjugat. *Regula lui Hückel* s-a dovedit o călăuză prețioasă pentru prevederea și descoperirea de compuși aromatici noi.

Conform acestei teorii, ciclobutadiena și ciclooctatetraena nu au caracter aromatic, ceea ce, după cum se va arăta mai departe, este confirmat de experiență. În schimb teoria prevede, contrar tuturor concepțiilor clasice, caracter aromatic la anionul $C_5H_5^-$ și la cationul $C_7H_7^+$, care ambii posedă sextet de electroni. Descoperirea acestui ion din urmă și a compușilor metalici ai celui dintîi a confirmat utilitatea prevederilor teoriei cuantice pentru rezolvarea problemelor chimiei practice.

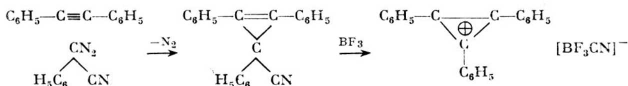
În cele ce urmează vom trece în revistă proprietățile principalelor sisteme polienice ciclice, dintre care unele posedă caracter aromatic iar altele nu, în conformitate cu regula lui Hückel.

Poliene ciclice, C_3—C_{10}, aromatice și pseudoaromatice

Potrivit celor de mai sus, se numesc *aromatice* hidrocarburile (mono) ciclice, plane, cu atomi hibridizați trigonal (sp^2), conținînd un număr de electroni π corespunzător regulii lui Hückel; se cuprind sub denumirea de hidrocarburi *pseudoaromatice* (sau nebenzenoide) sistemele ciclice nesaturate ce conțin un număr de electroni diferit de cel prevăzut de regula lui Hückel (adică $4n$ electroni π).

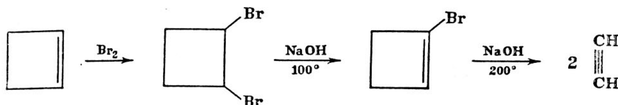
Ionul de ciclopropeniliu. Potrivit teoriei lui Hückel, un sistem polienic ciclic cu o singură dublă legătură ($n = 0$) (în care orbitalul de energie joasă al stării fundamentale este ocupat cu doi electroni) trebuie să prezinte stabilitate aromatică. Verificarea experimentală a dovedit

existența de săruri stabile ale ionului de trifenil-ciclopropeniliu. Calea sintetică urmată a fost următoarea (R. Breslow, 1958):



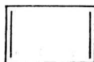
Ulterior s-au obținut asemenea săruri și ale ionului de ciclopropeniliu nesubstituit (R. Breslow, 1967).

Ciclobutadiena. R. Willstaetter (1905) a încercat cel dintîi să prepare ciclobutadiena, pentru a verifica teoria clasică a lui Thiele, care atribuia caracter aromatic acestui compus. Prin încălzirea 1,2-dibromciclobutanului cu NaOH conc. la 100° el a obținut 1-bromciclobutenă; la temperatură mai ridicată, acest compus se transformă parțial în acetilenă:



S-a crezut, fără să fie dovedit, că acetilena provine din ciclobutadiena formată intermediar.

Problema ciclobutadienei a fost redeschisă după descoperirea regulii lui Hückel, potrivit căreia ciclobutadiena nu are caracter aromatic. Calcule mecanic-cuantice au arătat că ciclobutadiena în starea fundamentală ar putea exista fie ca singlet (electroni cuplați), cu geometrie dreptunghiulară (formula I), fie în stare triplet (diradical; p. 364), în care caz molecula ar fi pătrată (formula II). Măsurători spectrale efectuate pe ciclobutadiena generată fotochimic (v. mai departe) arată că geometria moleculei este pătratică.


I

II

Din punct de vedere chimic, ciclobutadiena este o substanță extrem de reactivă (dă reacții de ciclodimerizare sau se comportă ca o dienă foarte reactivă). Din această cauză, încercările de a obține ciclobutadiena în stare liberă au condus la produșii ei de stabilizare.

La tratarea tetrabromciclobutanului sau *cis*-diclorciclobutenei cu metale, se obțin doi *dimeri stereoizomeri ai ciclobutadienei*. Din diclorciclobutenă și amalgam de litiu se formează izomerul *anti*, iar cu amalgam de sodiu se obține izomerul *sin* [1]. În aceste condiții blînde de reacție, ciclobutadiena formată probabil intermediar se stabilizează prin dimerizare (sau, mai corect, prin ciclodimerizare, v. p. 234) (Nenițescu, M. Avram, E. Marica, 1957) (v. schema de reacții, p. 314).

---

[1] Termenii *sin* și *anti* se folosesc în unele cazuri pentru a defini poziția reciprocă, apropiată în spațiu (*syn* = împreună) sau depărtată (*anti* = contrar, opus, în l. greacă) a doi substituenți sau părți din moleculă.

Configurația celor doi dimeri ai ciclobutadienei a fost stabilită prin ozonoliză. Ambii dimeri dau complecși cu azotat de argint. Prin încălzire peste 100° dimerii se izomerizează, transformîndu-se în ciclooctatetraenă, prin deschiderea ciclului mijlociu. (Despre mecanismul reacției, v. în vol. II „Reacții electrociclice".)

Br Br Br Br

Li(Hg)

O_3

CO_2H CO_2H CO_2H CO_2H

Acid *cis-cis-cis*-ciclobutan-tetracarboxilic

sin-Triciclo-octadienă

$t°$

Na(Hg)

Cl Cl

Li(Hg)

$t°$

Ciclooctatetraenă

anti-Triciclo-octadienă

O_3

$Fe_2(CO)_9$

HO_2C CO_2H CO_2H CO_2H

Acid *cis-trans-cis*-ciclobutan-tetracarboxilic

$Fe(CO)_3$

La tratarea diclorciclobutenei (*cis* sau *trans*) cu enneacarbonil de fer, $Fe_2(CO)_9$, se obține un complex stabil al ciclobutadienei (G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, 1965). Structura acestui complex, determinată prin metoda difracției electronilor, este redată în figura 57. Lungi-

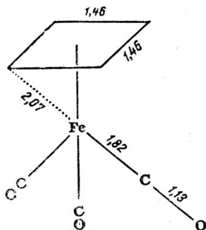
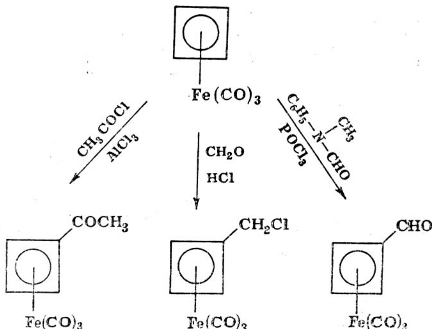
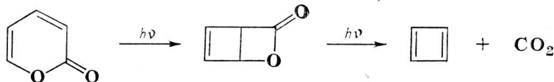


Fig. 57. Structura complexului ciclobutadienei cu carbonil de fer.

mile legăturilor din inelul ciclobutadienic sînt egale (1,46 Å). Cea mai interesantă proprietate a acestui complex este aceea că dă reacţii de substituţie electrofilă, tipice compuşilor aromatici. Astfel, complexul se acilează prin metoda Friedel-Crafts (p. 666), dă reacţie de clorometilare (p. 332), reacţie Vilsmeier (p. 668) etc.



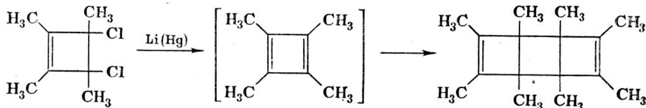
În anii din urmă a putut fi generată *ciclobutadiena* prin iradierea α-pironei, la temperatură foarte joasă (−265 ... −253°) (A. Krantz şi C. Y. Lin; O. L. Chapman; 1972−1973):



α-Pironă (v. vol. II)

În aceste condiţii, ciclobutadiena este stabilă ca monomer şi a fost caracterizată spectral. La temperaturi mai ridicate trece în dimerul *sin* (p. 314).

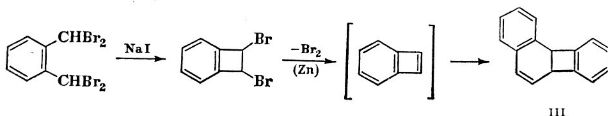
Tetrametilciclobutadiena a fost studiată de Criegee şi elevii săi (începînd din 1957). Pornind de la diclor-tetrametilciclobutenă se obţine, prin eliminarea clorului cu amalgam de litiu, dimerul *sin* al tetrametilciclobutadienei. În condiţii puţin diferite se formează dimerul *anti*. Este probabil (deşi după Criegee nu ar fi riguros dovedit) că aceşti dimeri provin din tetrametilciclobutadienă:



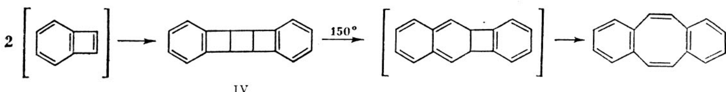
Prin tratarea diclor-tetrametilciclobutenei cu carbonil de nichel, $Ni(CO)_4$, s-a obţinut pentru prima oară (1959) un compex ciclobutadienic stabil, confirmîndu-se astfel prevederile teoretice privind stabilizarea ciclobutadienei prin complexare (H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, 1956). Acest complex, frumos cristalizat, colorat roşu închis, are compoziţia $(C_4(CH_3)_4)_2Ni_2Cl_4$. Analiza cristalografică cu raze X a arătat că, şi în acest caz, toate legăturile C—C din ciclu sînt egale.

Încercările de a prepara tetrafenilciclobutadiena au condus, de asemenea, la izolarea unui dimer şi unui complex cu bromură de nichel.

Benzociclobutadiena. Tetrabrom-*o*-xilenul, tratat cu NaI, trece în dibrombenzociclobutenă. Prin eliminarea bromului cu zinc metalic se formează benzociclobutadienă, care se transformă imediat în dimerul III (M. P. Cava și D. R. Napier, 1956):

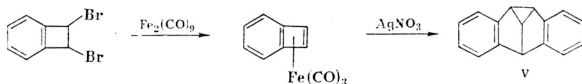


Dacă eliminarea bromului din dibrombenzociclobutenă se efectuează cu amalgam de litiu, în prezență de nichel-tetracarbonil, se obține un alt dimer, IV, al benzociclobutadienei (Nenițescu, M. Avram, D. Dinu, 1959), provenit probabil dintr-un complex nestabil al benzociclobutadienei cu nichelul. Dimerul IV trece la încălzire (prin intermediul unui compus *orto*-chinoid) în dibenzociclooctatetraenă:

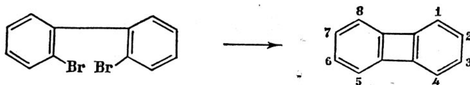


Apariția benzociclobutadienei ca intermediar în aceste reacții a fost dovedită efectuînd reacția dibrombenzociclobutenei cu amalgam de litiu în prezența unor diene, cînd benzociclobutadiena se stabilizează sub formă de aducți.

În prezența enneacarbonilului de fer, din dibrombenzociclobutenă se formează un complex stabil al benzociclobutadienei. La punerea în libertate a ligandului se obține un dimer, V (G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, 1965), diferit de cei descriși anterior:



Difenilenul. Dibenzociclobutadiena sau difenilenul a fost obținută întîi prin încălzirea 2,2′-dibromdifenilului cu oxid cupros (W. C. Lothrop, 1942):



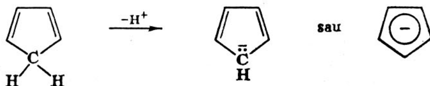
Structura acestui compus a fost stabilită prin analiză cristalografică cu raze X și prin difracția electronilor. Molecula este plană. Distanțele interatomice ale inelului ciclobutadienei sînt inegale: 1,41 Å la legăturile incluse în inelele benzenice și 1,46 Å la legăturile dintre inelele benzenice. Aceasta dovedește că legăturile dintre inele nu au decît un slab caracter de dublă legătură (v. p. 87), ceea ce rezultă dealtfel și din faptul că, dintre cele cinci structuri limită ale difenilenului, numai în una legăturile dintre inelele benzenice sînt duble.

Difenilenul este remarcabil de stabil și se comportă chimic ca un derivat al benzenului. Reacțiile de substituție (nitrare, clorurare, acetilare Friedel-Crafts) atacă poziția 2; al doilea substituent intră în poziția 6 (W. Backer și J. F. W. McOmie, 1958).

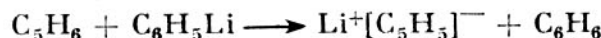
Ciclopentadiena și ionul de ciclopentadienil (v. p. 294). Energia de conjugare a ciclopentadienei, determinată prin metoda căldurii de hidrogenare

(p. 137) este de 2,9 kcal/mol, de acelaşi ordin de mărime ca a butadienei. Ciclopentadiena nu are deci caracter aromatic, după cum se constată dealtfel şi din nesaturarea puternică a acestui compus.

Remarcabil este caracterul acid neobişnuit al ciclopentadienei. Prin reacţia ciclopentadienei cu pulbere de sodiu, în xilen la fierbere, sau cu potasiu metalic în eter, de asemenea cu baze tari ca amidura de sodiu, se elimină un proton şi se formează ciclopentadienil-sodiul, respectiv ciclopentadienil-potasiul, care conţin *ionul negativ de ciclopentadienil*, $C_5H_5^-$. În acest ion apar doi electroni neparticipanţi, care însă nu rămîn localizaţi la un atom de carbon, ci formează împreună cu electronii π ai celor două duble legături un sextet aromatic de electroni π, găzduit în trei orbitali moleculari ciclici. Caracterul aromatic al ionului ciclopentadienil se reprezintă bine printr-o formulă cu cerc înscris[1]:

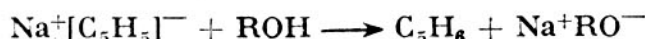


Ciclopentadienil-litiul, C_5H_5Li, şi ciclopentadienil-brom-magneziul, C_5H_5MgBr, se obţin prin tratarea unui compus organo-litic sau organo-magnezian, cu ciclopentadienă (reacţie analoagă cu a alchinelor, p. 290):



$$C_5H_6 + C_6H_5Li \longrightarrow Li^+[C_5H_5]^- + C_6H_6$$

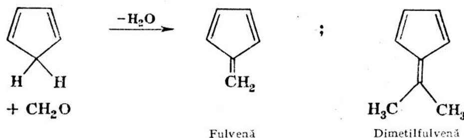
Cu apa şi alcoolii primari şi secundari, compuşii cu metalele alcaline ai ciclopentadienei suferă hidroliză, respectiv alcooliză, regenerînd hidrocarbura:



$$Na^+[C_5H_5]^- + ROH \longrightarrow C_5H_6 + Na^+RO^-$$

Stabilitatea aromatică a ionului de ciclopentadienil iese în evidenţă deosebit de clar în compuşii cu metale tranziţionale, descrişi mai departe.

Fulvene. Ciclopentadiena reacţionează cu aldehidele şi cetonele în cataliză bazică, eliminînd o moleculă de apă, şi dă hidrocarburi colorate numite *fulvene* (J. Thiele, 1900). Cu formaldehidă se formează fulvena simplă, cu acetona dimetilfulvena etc.:

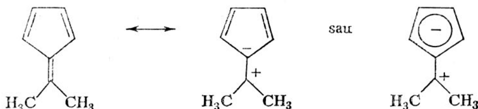


Fulvenă Dimetilfulvenă

[1] Un cerc înscris într-un poligon regulat reprezintă (după Doering, 1952) un sistem de orbitali moleculari ciclici, compuşi dintr-un număr de orbitali *p*, ocupaţi de un număr de electroni egal cu numărul de atomi din ciclu, plus numărul de sarcini negative sau minus numărul de sarcini pozitive indicate.

Reacţiile de condensare de acest fel, neobişnuite la hidrocarburi, sînt posibile datorită apariţiei intermediare a anionului de ciclopentadienil, sub influenţa catalizatorului bazic (v. p. 682).

Energia de conjugare a sistemului de duble legături fulvenic este de 13 kcal/mol, ceea ce indică o stabilizare considerabilă în raport cu ciclopentadiena, fără a atinge însă gradul de stabilitate aromatic. Electronii π ai dublei legături exociclice sînt mult deplasaţi înspre centru, ceea ce determină un moment electric relativ mare (1,44 D la dimetilfulvenă) cu polul negativ în ciclu:



Fulvena simplă este colorată galben-deschis şi instabilă; omologii au nuanţe galbene mai închise, pînă la roşu. Caracterul chimic al fulvenelor este nesaturat cu unele nuanţe aromatice (ele se pot hidrogena şi dau sinteze dien cu filodiene).

Complecşi aromatici cu metale tranziţionale. La ionul de ciclopentadienil a fost descoperit, în 1951, un tip nou de complecşi cu metale tranziţionale ce s-a dovedit a fi comun tuturor compuşilor aromatici.

Diciclopentadienil-ferul(II) sau *ferocenul,* $Fe(C_5H_5)_2$, se obţine din ciclopentadienil-brom-magneziu, prin tratare cu clorură ferică (şi apoi cu un agent reducător) (P. L. Pauson, 1951), sau direct din ciclopentadienă, prin trecere în stare de vapori peste fer redus, la 300° (Miller, 1952). Ferocenul formează cristale galbene-portocalii, cu p.t. 174° şi p.f. 249°, solubile în dizolvanţi organici. Spre deosebire de compuşii organo-metalici obişnuiţi ai metalelor tranziţionale, ferocenul este extrem de stabil. El poate fi încălzit la 470° şi fiert cu soluţii apoase de HCl şi NaOH, fără a se descompune.

Ferocenul nu poate fi hidrogenat catalitic, nici nu reacţionează cu anhidridă maleică, în schimb prezintă proprietăţile tipice ale unui compus aromatic, de ex. dă reacţia Friedel-Crafts, cu clorură de acetil şi clorură de aluminiu, la ambele nuclee sau la unul singur. În mod similar poate fi sulfonat (nu însă nitrat din cauza oxidării ferului), dă reacţia Mannich (v. acolo) şi se condensează cu formaldehidă. Aldehida ferocenului (obţinută prin metoda N-metilformanilidei, p. 666) dă reacţiile caracteristice ale aldehidelor aromatice (reacţia Cannizzaro, condensarea benzoinică).

Structura de bipiramidă (sau anti-prismă) centrosimetrică (structură „sandwich“) a ferocenului (propusă de R. B. Woodward, 1952) a fost verificată prin analize de structură cu raze X şi difracţie electronică şi prin cercetări spectrale infraroşii şi Raman. Atomul de fer este situat central, între cele două inele ciclopentadienice paralele, la egală distanţă de cei zece atomi de carbon. Distanţele interatomice C—C din fiecare inel sînt egale între ele, de 1,41 Å (fig. 58).

Ferocenul este electroneutru, cele două sarcini pozitive ale ionului feros neutralizînd sarcinile negative ale ionilor de ciclopentadienil. Prin oxidare, ferocenul dă *cationul de ferociniu*, $[Fe(C_5H_5)_2]^+$, albastru, ale cărui săruri sînt solubile în apă. S-au obţinut complecşi similari ai anionului ciclopentadienil cu alte metale (Co, Mo, Ni, Mn, Cr, V, Ti, Ru, Rh, Ir etc.).

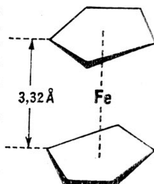
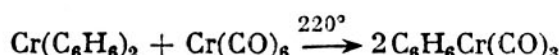


Fig. 58. Structura ferocenului.

Prin metode similare au fost obţinuţi complecşi ai benzenului cu cromul zerovalent, $Cr^0(C_6H_6)_2$ (E. O. Fischer, 1955) şi monovalent $[Cr(C_6H_6)_2]^+$, precum şi cu Mo(0), W(0), V(0), Fe(II) etc.

O serie de complecşi înrudiţi cu aceştia derivă de la carbonilii metalici şi conţin un nucleu aromatic în locul a trei grupe CO, de ex.

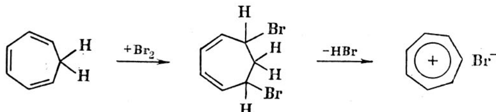


$$Cr(C_6H_6)_2 + Cr(CO)_6 \xrightarrow{220^\circ} 2\,C_6H_6Cr(CO)_3$$

O metodă practică pentru prepararea acestor complecşi constă în tratarea hidrocarburii aromatice, la temperatura sa de fierbere, cu $Cr(CO)_6$. Nu numai hidrocarburile aromatice (ca benzenul, toluenul, xilenii, mesitilenul etc.) reacţionează în modul acesta, ci şi alţi compuşi aromatici (ca fluorbenzenul, clorbenzenul, anisolul, anilina, benzoatul de metil etc.). Compuşii astfel obţinuţi sînt cristalizaţi, stabili, iar grupele lor funcţionale păstrează reactivitatea lor normală (B. Nichols, M. C. Whiting, 1959).

Natura legăturii metal-carbon, din complecşii sandwich, este de un interes deosebit. Ferocenul şi dibenzen-cromul sînt substanţe diamagnetice. Aceasta arată că orbitalii *d* parţial ocupaţi, din fer şi din crom, care determină paramagnetismul acestor metale, se ocupă cu electroni la formarea complexului. S-a admis, de aceea, formarea de covalenţe între electronii π aromatici şi orbitalii *d* ai metalului. În sensul acesta pledează faptul că mulţi complecşi din această clasă au configuraţie de gaz inert. Astfel Cr(0) şi Fe(II) posedă cîte 24 electroni care, împreună cu cei 12 electroni π ai celor două inele aromatice, ating suma de 36 electroni caracteristică gazului inert kripton. Se admite că legăturile metal-carbon, din aceşti complecşi, sînt legături hibride d^2sp^3. Au fost propuse şi alte interpretări.

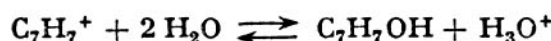
Compuşi aromatici cu inele de şapte atomi. Conform regulii lui Hückel, un inel de şapte atomi de carbon poate dobîndi un sextet aromatic de electroni prin pierderea unui electron, adică prin trecere în stare de cation. Încă din 1891 se observase (G. Merling) că, prin tratarea cicloheptatrienei cu brom, se formează un compus cu caracter de sare, solubil în apă, insolubil în dizolvanţi organici. Reacţia aceasta a fost corect interpretată abia în 1954 (W. von E. Doering):



(Despre prepararea cicloheptatrienei, v. p. 303 şi 307).

Bromura de cicloheptatrieniliu sau *bromura de tropiliu*, obţinută astfel, se topeşte la 203° şi conţine bromul legat ionic, deoarece, cu ioni de argint, precipită imediat bromură de argint.

Ionul de tropiliu reacţionează cu bazele, pe care le leagă covalent. În soluţie apoasă se stabileşte un echilibru:



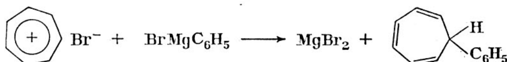
$$C_7H_7^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons C_7H_7OH + H_3O^+$$

Constanta de echilibru a unei reacţii de acest fel fiind egală, după cum se ştie, cu concentraţia ionilor de hidrogen în soluţia neutralizată pe jumătate, ea poate fi uşor determinată prin titrare potenţiometrică. S-a găsit astfel $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Ionul de tropiliu este deci, în primă aproximaţie, un acid de aceeaşi tărie ca acidul acetic.

Alcoolul ce ia astfel naștere trece imediat în eterul respectiv și poate fi astfel izolat.
Cu metoxid de sodiu se formează un eter metilic:

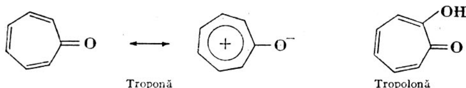
Inelul ionului de tropiliu este plan, iar cei șapte atomi de carbon sînt echivalenți între ei. Simetria aceasta a inelului reiese din spectrele în infraroșu și Raman, care conțin un număr excepțional de mic de frecvențe.

Echivalența atomilor de carbon a fost stabilită și pe calea următoare: s-a preparat cicloheptatrienă, prin reacția descrisă la p. 307, dar pornind de la diazometan-^{14}C. Bromura de tropiliu obținută din această cicloheptatrienă a fost transformată în fenilcicloheptatrienă, prin tratare cu bromură de fenil-magneziu:



Prin oxidarea fenilcicloheptatrienei radioactive astfel obținute, se formează un acid benzoic, C_6H_5COOH, care nu mai conține decît 1/7 din radioactivitatea inițială (M. E. Volpin și D. N. Kursanov, 1958).

Cetona cicloheptatrienei, *tropona*, are de asemenea caracter aromatic. Formarea sextetului aromatic este ajutată de tendința normală a grupei C=O de a suferi o deplasare de electroni în sensul $C^+—O^-$ (v. p. 52). În consecință, tropona are un moment electric excepțional de mare (4,3 D, față de 2,8 D la acetonă).



Tropona   Tropolonă

Încă din anul 1945 s-a recunoscut că mai mulți produși naturali, cu caracter aromatic, cunoscuți mai de mult, sînt derivați ai unei hidroxi-cetone cu inel cicloheptanic, *tropolona* (M. J. S. Dewar; T. Nozoe). Acești compuși vor fi descriși în alt loc (vol. II).

Măsurători efectuate prin metoda difracției electronilor și a razelor X au arătat că inelul cicloheptanic, în tropolonă, este plan și regulat, cu laturile de 1,39 Å, o distanță aromatică tipică. Energia de conjugare a tropolonei, determinată din căldura de ardere, este de 36 kcal/mol, în timp ce energia de conjugare a cicloheptatrienei este de numai 6,7 kcal/mol. Proprietățile chimice ale tropolonei sînt aromatice.

Prin descoperirea ionului de tropiliu și a celorlalți compuși aromatici cu ciclu de șapte atomi s-a completat seria compușilor „izo-π-electronici": $(C_5H_5)^-$, C_6H_6 și $(C_7H_7)^+$, a căror stabilitate aromatică este determinată de un sextet de electroni π.

Ciclooctatetraena. Ciclooctatetraena a fost obținută întîi, pe o cale deosebit de grea, de R. Willstaetter (1911), din alcaloidul pseudopelletierina izolat din scoarța rădăcinii de rodiu (v. p. 576). Mai tîrziu, compusul acesta a devenit ușor accesibil printr-o sinteză directă din acetilenă (W. Reppe, 1945) (v. p. 289).

Ciclooctatetraena este un lichid *galben* intens, cu p.f. 142°.

Energia de conjugare, determinată atît prin metoda căldurii de ardere cît și a căldurii de hidrogenare (p. 136), este de ordinul 5 kcal/mol, deci mult mai mică decît energiile de con-

Ciclooctatetraena „forma baie“

jugare ale compuşilor aromatici. Cercetarea structurii prin metoda razelor X, a difracţiei electronilor şi a spectrelor vibratorii a arătat că legăturile din moleculă au alternativ lungimi de 1,46 şi 1,34 Å, adică lungimile normale ale legăturilor simple şi duble cu hibridizare sp^2. Unghiurile de valenţă sînt de aproximativ 120°, corespunzînd unghiului normal al legăturilor hibride sp^2. În consecinţă, molecula este neplană şi anume are forma „baie“. În această conformaţie, toate cele patru duble legături alchenice au formă plană, fără tensiune, $>C=C<$. Alte două conformaţii, ce mai pot fi luate în consideraţie, formele „scaun“ şi „coroană“, ar avea două legături duble, respectiv toate legăturile duble, rotite cu un unghi de aproape 80° faţă de planul legăturii duble. Aceasta ar introduce în moleculă o tensiune considerabilă, de aceea aceste conformaţii nu sînt posibile.

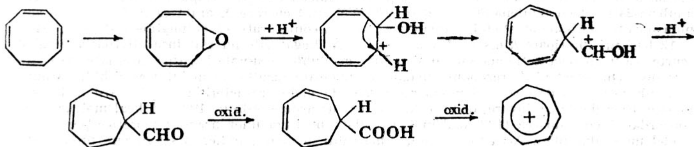
La ciclooctatetraenă se observă fenomenul curios că legăturile duble, deşi alternează în ciclu cu legături simple, practic nu sînt conjugate. Pentru a face posibilă conjugarea dublelor legături, inelul ar trebui să adopte conformaţia plană a unui octogon regulat şi ar avea deci unghiuri de 135°. Tensiunea unui asemenea inel ar fi atît de mare, încît nu ar fi compensată de energia de conjugare ce s-ar cîştiga prin adoptarea conformaţiei plane. Pe de altă parte, ciclooctatetraena, avînd 8 electroni π, nu satisface regula lui Hückel şi din această cauză, chiar într-o conformaţie plană care ar permite conjugarea dublelor legături, nu poate avea caracter aromatic.

Ciclooctatetraena este un compus nesaturat. Prin hidrogenare catalitică se obţine ciclooctan; reacţia poate fi oprită la stadiul ciclooctenei, căci ultima legătură se hidrogenează mult mai încet:

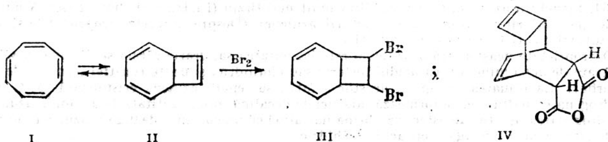
Prin oxidare cu acid perbenzoic (v. p. 255) se obţine un epoxid normal.

Multe reacţii ale ciclooctatetraenei au loc cu îngustare de ciclu. Prin reacţie cu acid hipocloros se formează aldehidă tereftalică, iar prin oxidare cu acid cromic se formează acid tereftalic. Cu soluţie apoasă de sulfat mercuric se formează fenilacetaldehidă.

Prin oxidarea ciclooctatetraenei cu permanganat, în soluţie acidă, se formează o sare de tropiliu. Intermediar apare cicloheptatrien-aldehida şi acidul corespunzător (C. R. Gannelin şi R. Pettit, 1958):

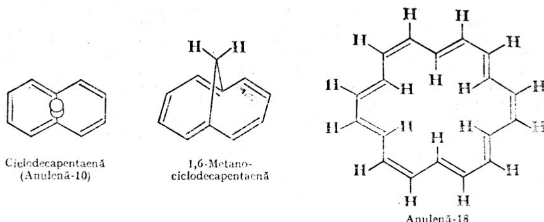


Ciclooctatetraena (I) este în echilibru cu forma izomeră, biciclică II (v. şi vol. II, „Reacţii electrociclice“). Fenomenul a fost numit *tautomerie de valenţă* (v. şi p. 324). Prin adiţia clorului şi a bromului se obţin dihalogeno-derivaţi cu structura III:



Ciclooctatetraena dă ușor sinteze dien cu numeroase filodiene, reacționînd întotdeauna în forma II. Astfel, cu anhidridă maleică se formează aductul IV, cu structura indicată mai sus.

Cicluri polienice mari (anulene). Conform regulii lui Hückel, polienele monociclice, cu formula generală $(CH)_n$, trebuie să aibă caracter aromatic cînd $n = 6, 10, 14, 18, 22...$, nu însă cînd $n = 4, 8, 12 ...$. Verificarea acestei prevederi teoretice pentru $n > 6$ se lovește de dificultăți experimentale considerabile. Încercarea de a dehidrogena catalitic ciclodecanul, prin metode cunoscute, nu dă naștere ciclodecapentaenei, ci unui amestec de *naftalină* și *azulenă*, ambele cu o legătură transanulară (V. Prelog, 1955).



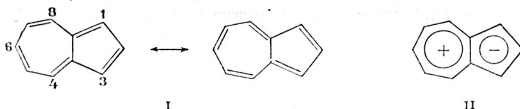
Desene la scară ale anulenelor-10 și -14 arată că ele nu pot avea structură plană din cauza suprapunerii atomilor de hidrogen din interiorul inelelor (v. formula anulenei-10 de mai sus). Aceasta explică nestabilitatea și lipsa de caracter aromatic a acestor două anulene. Recent a fost sintetizată o hidrocarbură, 1,6-*metano-ciclodecapentaena*, în care puntea transanulară constrînge molecula într-o structură plană. Compusul acesta dă reacții de substituție aromatică tipice (E. Vogel, 1964).

Anulena-18 este cea mai mică anulenă în care hidrogenii interiori nu interferează. Anulena-18 a fost obținută prin sinteză, de asemenea și anulenele-24 și -30 (F. Sondheimer, 1962). Anulena-18 este relativ stabilă față de aer și lumină, dar nu dă reacțiile obișnuite de substituție aromatică (nitrare, sulfonare, Friedel-Crafts), dă în schimb reacțiile de adiție ale unei poliene conjugate (de ex. dă sinteză dien cu anhidridă maleică) și prin urmare nu are caracter aromatic în sensul obișnuit. Pe de altă parte, anulena-18 este comparativ mai stabilă decît anulena-24 (și decît anulena-30). Analiza cristalografică cu raze X arată că inelul este aproape plan și că în moleculă există 6 legături exterioare, cu configurație *cis* și lungime $1{,}419 \pm 0{,}004$ Å, și 12 legături interioare *trans* de $1{,}382 \pm 0{,}003$ Å. Legăturile nu sînt însă alternativ lungi și scurte (ca în ciclooctatetraenă sau în structura cu duble și simple legături alternate, desenată mai sus). Din spectrul de rezonanță magnetică nucleară rezultă, în inelul acestei hidrocarburi, o circulație indusă de electroni π sau un curent de ciclu, caracteristic pentru sistemele aromatice. Energia de conjugare, dedusă din căldura de ardere, este de 100 ± 6 kcal/mol, în bună concordanță cu valoarea (103 kcal/mol) calculată pe baza unor premise teoretice pentru un model molecular plan. Această valoare, remarcabil de mare, indică o stabilizare pronunțată a moleculei. Pe baza acestor proprietăți fizice, anulena-18 este considerată ca o hidrocarbură aromatică.

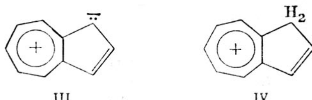
Azulena, $C_{10}H_8$, este remarcabilă prin multe din proprietățile sale, între altele prin culoarea sa *albastră* intensă, datorită căreia a fost identificată în uleiuri eterice vegetale, încă din 1864. Structura azulenei a fost stabilită mult mai tîrziu (Plattner și Pfau, 1936). Vom discuta aici pe scurt cîteva aspecte ale structurii azulenei. (Despre sintezele, proprietățile și derivații azulenei găsiți în natură, v. vol. II.)

O proprietate neașteptată a azulenei este bazicitatea sa, grație căreia se dizolvă în soluții concentrate de acizi minerali, ca acidul fosforic sau clorhidric, și poate fi astfel separată de alte hidrocarburi. La diluarea cu apă a acestor soluții, se separă azulenă cristalizată (p. t. 98°). (La hidrogenarea naftalinei se formează, alături de decalină, mici cantități de decahidroazulenă; la dehidrogenarea acestui amestec, se obține naftalină cu un conținut de 0,25 % azulenă; aceasta poate fi izolată prin extragere cu acid clorhidric.)

Azulena poate fi reprezentată prin două structuri limită (I) analoage structurilor Kekulé ale benzenului. Molecula posedă zece electroni π (cîte unul la fiecare atom de carbon), repartizați în mod inegal între cele două inele. Din cauza tendinței fiecărui inel de a dobîndi un sextet de electroni (v. structura naftalinei, p. 352), un electron va trece de la inelul de șapte la inelul de cinci atomi. Repartiția electronilor corespunde deci, în parte, formulei II, ceea ce este confirmat de faptul că azulena posedă un moment electric (dealtfel nu prea mare, 1,0 D).



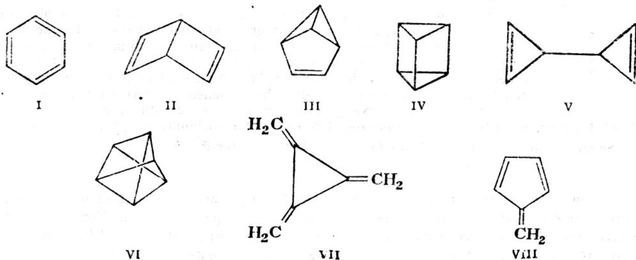
Alte două structuri limită (III), cu inelul de șapte atomi pozitiv, dar sarcina negativă localizată la atomii 1 sau 3, redau alte repartiții posibile ale electronilor în moleculă. Într-adevăr, este dovedit că în *ionul de azuleniu* (IV), ce ia naștere în modul arătat din azulenă și acizi, protonul este legat în pozițiile 1 sau 3. Repartiția electronilor în moleculă poate fi imaginată ca o suprapunere a tuturor acestor posibilități.



Densitatea de electroni mărită în pozițiile 1 și 3 ale azulenei se manifestă prin reacțiile de substituție aromatică (reacție Friedel-Crafts cu anhidridă acetică și clorură stanică și reacția de nitrare), ce se produc în aceste poziții. Aceste reacții sînt însă greu de realizat din cauza tendinței mari a azulenei de a se transforma, sub influența reactanților acizi, în polimeri amorfi.

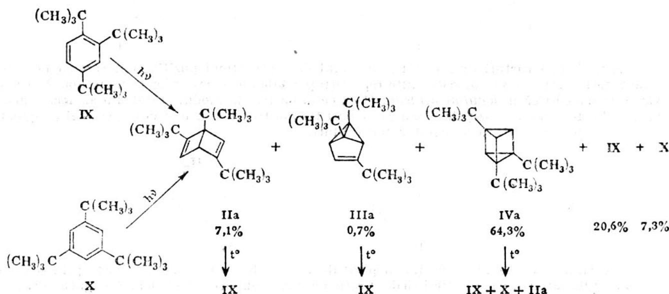
Energia de conjugare a azulenei, de cca. 30 kcal/mol (determinată din căldura de ardere) concordă bine cu cea calculată pe cale mecanic cuantică și este considerabil mai mică decît energia de conjugare a naftalinei izomere (61 kcal/mol). Aceasta explică proprietățile mai puțin aromatice ale azulenei și transformarea sa în naftalină, ce are loc la temperaturi peste 300°.

Izomerie de valență. Un caz special de izomerie este acela în care izomerii conțin aceleași grupe de atomi și diferă doar prin felul în care acestea sînt legate între ele, adică prin modul de aranjare a valențelor. Ei se numesc, de aceea, *izomeri de valență*. Astfel, corespunzînd formulei $(CH)_6$, în afară de benzen (I), mai sînt posibili cinci izomeri de valență ai acestuia (II—VI). Trimetilenciclopropanul (VII) și fulvena (VIII), deși izomeri cu benzenul (formulă brută C_6H_6) nu sînt, în sensul definiției de mai sus, izomeri de valență ai acestuia, deoarece conțin una sau mai multe grupe CH_2.



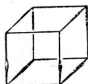
Transformarea unui izomer de valență într-altul corespunde unei reacții de reorganizare a legăturilor, în care substituenții monovalenți (de ex. atomi H sau grupe alchil) rămîn legați de aceiași atomi ca mai înainte.

Izomeri de valență de tipul II—VI se obțin la iradierea benzenului sau derivaților substituiți ai acestuia, cu lumină ultravioletă. Astfel, din 1,2,4- sau 1,3,5-tri-*tert*-butilbenzen se formează pe cale fotochimică același amestec, conținînd derivații corespunzători benzenului Dewar (II, v. și p. 76), benzvalenei (III) și prismanului (IV)[1], în proporțiile indicate:



Izomerii de valență II—IV ai benzenului sau derivații lor substituiți nu sînt substanțe prea stabile, datorită faptului că moleculele lor sînt foarte tensionate. Astfel, energiile de tensionare (p. 239) calculate pentru benzen Dewar, benzvalenă și prisman sînt de 34,1, 64,6 și respectiv 107,6 kcal/mol. Din această cauză, moleculele acestor compuși au o mare tendință de aromatizare, așa cum indică transformările termice redate în schema de mai sus.

Benzvalena și benzenul Dewar nesubstituiți au putut fi preparați pe cale fotochimică sau prin alte metode. Biciclopropenilul (V), substituit cu fenil, a fost de asemenea obținut. Singurul izomer de valență al benzenului necunoscut încă, VI, conține cicluri de patru atomi de carbon puternic deformate și trebuie să fie, din această cauză, foarte nestabil.


XI

Se cunosc izomeri de valență și ai altor sisteme. Un exemplu, cel al ciclooctatetraenei, $(CH)_8$, a fost menționat mai înainte. În acest caz, datorită faptului că transformarea celor doi izomeri unul într-altul (formulele I și II p. 321) este rapidă, se vorbește de *tautomerie de valență* (v. și p. 488). Cei doi dimeri stereoizomeri ai ciclobutadienei (p. 314) și cubanul (XI), un compus cu o structură mai puțin obișnuită, sînt de asemenea izomeri de valență ai ciclooctatetraenei. Un alt exemplu de izomerie de valență îl constituie dibenzociclooctatetraena și cei trei dimeri ai benzociclobutadienei menționați anterior (p. 316).

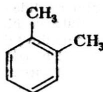
Se cunosc și izomeri de valență ai unor sisteme heterociclice.

---

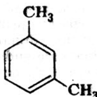
[1] Formulele benzenului Dewar (J. Dewar, 1867) și prismanului (A. Ladenburg, 1869) au fost propuse ca alternative structurale ale formulei Kekulé pentru benzen. Formulele benzvalenei (E. Hückel, 1937) și benzenului Dewar, concepute ca forme plane, au fost invocate ca structuri limită participînd la funcția de undă a benzenului (v. și nota de la p. 76).

VII. HIDROCARBURI DIN SERIA BENZENULUI

Cele șase grupe CH din benzen fiind echivalente, prin introducerea unui radical în nucleul benzenic, de ex. a grupei metil, rezultă un singur derivat monosubstituit, metilbenzenul sau *toluenul*, $C_6H_5CH_3$; prin introducerea a două grupe metil iau naștere însă, după cum s-a mai spus, trei derivați disubstituiți, izomeri în pozițiile 1,2, 1,3 și 1,4:



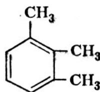
orto-Xilen



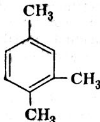
meta-Xilen

para-Xilen

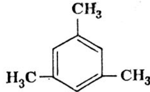
Cînd, de inelul benzenic, sînt legați trei substituenți identici, cum este cazul la trimetil-benzeni, rezultă tot trei izomeri, corespunzînd pozițiilor: vicinală (1,2,3), nesimetrică (1,3,4) și simetrică (1,3,5):



Hemimeliten



Pseudocumen



Mesitilen

Tetrametil-benzenii sînt, de asemenea, în număr de trei: prehnitenul (1,2,3,4), izodurenul (1,2,3,5) și durenul (1,2,4,5) (v. și tabela p. 343).

Toate aceste hidrocarburi aparțin seriei C_nH_{2n-6}.

Radicalul monovalent ce derivă de la benzen, C_6H_5, se numește *fenil*, cel bivalent, C_6H_4, *fenilen*.

Obținerea hidrocarburilor aromatice. 1. *Izolarea hidrocarburilor aromatice din subprodusele cocseriilor și ale uzinelor de gaz* a fost pînă recent calea cea mai importantă, din punct de vedere economic, pentru obținerea lor.[1] În ambele industrii se procedează la o încălzire a cărbunilor, o așa-numită „distilare uscată" sau *piroliză*, în care se ating temperaturi de 900—1000°. Subprodusele din care se izolează hidrocarburile sînt la cocserii, gazul și gudronul, la uzinele de gaz, de obicei, numai gudronul.

[1] Gudronul este astăzi încă singura sursă industrială pentru naftalină, antracen și alți cîțiva produși.

Gazul de cocserie conţine cca. 30 g benzen şi 10 g toluen la 1 m³, alături de puţine hidrocarburi mai grele, ceea ce, raportat la cărbunele iniţial, corespunde la cca. 10 kg hidrocarburi lichide dintr-o tonă de cărbune. Izolarea benzenului din gaz se face prin spălarea acestuia, la rece, cu fracţiuni grele obţinute prin distilarea gudroanelor. Hidrocarburile aromatice, ce se dizolvă în aceste uleiuri, se liberează apoi prin încălzire (distilare).

Gudronul cărbunilor de pămînt este un ulei negru-brun, ceva mai greu decît apa, cu miros neplăcut. Se obţine cu un randament de 3—4 % faţă de cărbune. Este un amestec de numeroşi compuşi, dintre care au fost identificaţi şi separaţi pînă astăzi peste 150. Cantitatea gudronului format depinde de natura cărbunelui; compoziţia variază însă, în mare măsură, cu forma retortei, care determină timpul cît vaporii sînt expuşi temperaturii înalte.

Gudronul este supus întîi unei distilări din care rezultă patru fracţiuni (limitele de fierbere şi compoziţia se văd în tabela 26). Fiecare din fracţiuni este supusă apoi unei noi fracţionări care constă în distilări repetate pe coloane şi cristalizarea componentelor solide (naftalină, antracen). Componentele acide (fenoli) sînt separate prin dizolvare în soluţii de hidroxid de sodiu; cele bazice (piridine) se extrag cu acid sulfuric diluat. După cum se vede din tabelă, hidrocarburile aromatice sînt componentele principale ale gudronului; alcanii şi alchenele se găsesc numai în cantitate mică. Naftalina formează cca. 6 %, benzenul şi toluenul împreună 1 %, fenolii şi cresolii 1,5 %, antracenul 1 % din gudron.

Tabela 26

Gudroanele cărbunilor de pămînt

Fracţiuni ale primei distilări:	*Componente:*
1. *Uleiul uşor* p. f. 80—170° 1,4—5,8 %	*Diene:* Ciclopentadienă *Aromatice:* Benzen, toluen, xileni (*o*, *m*, *p*), etilbenzen, mesitilen, pseudocumen, hemimeliten, tetrametilbenzeni, stiren, inden *Compuşi azotaţi:* Anilină, acetonitril, benzonitril, pirol, piridină, metilpiridine *Compuşi sulfuraţi:* Sulfură de carbon, tiofen, tiotolen
2. *Uleiul mediu* p. f. 170—240° 3,5—12,0 %	*Hidrocarburi:* Penta- şi hexametilbenzeni, naftalină, 1- şi 2-metilnaftaline, inden, metilindeni *Compuşi oxigenaţi:* Fenol, *o*-, *m*-, *p*-cresoli, xilenoli, cumaronă *Compuşi azotaţi:* Toluidine, chinolină
3. *Uleiul greu* p. f. 240—270° 10—12 %	Metil- şi dimetilnaftaline, acenaften, difenil, 1- şi 2-naftoli, metilchinoline, indol
4. *Uleiul de antracen* p. f. 270—370° 12—27 %	Antracen, metilantracen, fenantren, fluoren, fenoli superiori, acridină, carbazol
5. *Reziduu* (smoală) 50—60 %	Piren, crisen, hidrocarburi superioare neidentificate, C-liber

În diferitele procedee pentru obţinerea semicocsului se distilă cărbunele la temperatură mai joasă (cca. 500°) decît la fabricarea cocsului, obţinîndu-se o cantitate mai mare de gudron (pînă la 12%), dar de compoziţie deosebită.

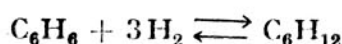
Acest gudron, numit „de temperatură joasă“ sau „primar“, nu conține benzen, toluen, naftalină și antracen, în schimb conține alcani și cicloalcani (hexahidromesitilen, hexahidrofluoren și alții) și un procent mare de fenoli (cresoli, xilenoli; 20—50%). Din gudronul primar se formează gudronul de temperatură înaltă. În contact cu masa de cărbune incandescent și cu pereții înroșiți ai retortelor, vaporii de gudron primar suferă piroliză și dehidrogenerare și trec în hidrocarburi aromatice mai stabile la temperaturi înalte. În această piroliză, o mare parte din gudronul primar se carbonizează; hidrogenul care se degajă se regăsește în gazul de iluminat sau de cocserie. Benzenul și toluenul din gudroanele de temperatură înaltă provin, în mare parte, din fenolii gudroanelor primare, care suferă hidrogenare în timpul pirolizei: $C_6H_5OH + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H_2O$. Combinațiile nesaturate (ciclopentadiena) și hidrocarburile aromatice superioare (antracen, piren etc.) sînt produși caracteristici de piroliză (vezi cap. „Descompunerea termică a hidrocarburilor“). Combinațiile heterociclice azotate sau sulfurate se formează, în timpul pirolizei, în reacțiile unor hidrocarburi intermediare nesaturate cu amoniac sau hidrogen sulfurat.

2. *Separarea hidrocarburilor aromatice din petrol.* Petrolul conține cantități mari de hidrocarburi aromatice (v. p. 409) mai ales în fracțiunile superioare (pînă la 30% și chiar mai mult). Fracțiunile joase, în care se găsesc benzenul (p.f. între 60—90°) și toluenul (p.f. 90—120°), conțin rareori peste 10—15% hidrocarburi aromatice. Separarea hidrocarburilor aromatice de cele saturate nu reușește prin distilare singură, fiindcă amestecul este prea complex. Ea se poate efectua prin extragere cu bioxid de sulf lichid (procedeul Edeleanu), care la temperaturi joase (—60°) dizolvă numai hidrocarburile aromatice și nu se amestecă cu celelalte. Procedeul acesta de extragere cu *dizolvanți selectivi* a fost aplicat în cazul unui mare număr de dizolvanți. Pentru separarea hidrocarburilor aromatice inferioare de hidrocarburi saturate, cele mai bune rezultate se obțin folosind ca dizolvant dietilenglicol, cu un mic conținut în apă (8—10%) care îi mărește selectivitatea (procedeul Udex).

Benzenul și toluenul se mai pot izola, din fracțiunile de benzină, prin distilare azeotropică cu acetonă, respectiv cu metil-etil-cetonă, sau prin filtrare printr-un gel de bioxid de siliciu, care absoarbe selectiv hidrocarburile aromatice.

3. *Piroliza* hidrocarburilor saturate, a alchenelor și a altor combinații, peste o anumită temperatură (800°), duce la un amestec de hidrocarburi aromatice, în care se întîlnesc multe din componentele gudronului cărbunilor de pămînt (v. cap. „Descompunerea termică a hidrocarburilor“).

4. *Formarea hidrocarburilor aromatice prin dehidrogenare.* Hidrogenarea catalitică a benzenului duce la ciclohexan (v. p. 234) și este o reacție reversibilă:



$$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}$$

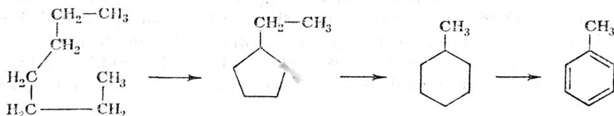
Reacţia decurge cantitativ, de la stînga la dreapta, la temperatură joasă (la 100—180° cu catalizator de nichel şi la 50° cu platină şi paladiu) şi în sensul opus, la temperatură înaltă. La 300°, ciclohexanul se transformă aproape în întregime în benzen (P. Sabatier, 1901; N. D. Zelinski; B. A. Kazanski, 1936).

Metoda aceasta se întrebuinţează în scopuri analitice, de ex. pentru a identifica derivaţii ciclohexanului în prezenţa derivaţilor ciclopentanului, în naftenele izolate din petrol. Catalizatorul cel mai avantajos este platina depusă pe un suport de azbest sau de cărbune activ. La 300° numai derivaţii ciclohexanului se dehidrogenează, iar ai ciclopentanului rămîn neschimbaţi.

Procedeele de dehidrogenare catalitică (reformare catalitică) sînt în prezent cea mai importantă sursă industrială pentru benzen şi omologii săi. După ce s-au folosit iniţial catalizatori oxidici (de ex. oxid de molibden pe suport de oxid de aluminiu, în procedeul Hydroforming), se lucrează din ce în ce mai mult cu un catalizator de platină (0,35—0,6%) pe un suport de oxid de aluminiu (forma γ) conţinînd şi cantităţi mici de fluor sau de clor (procedeul Platforming şi altele similare). Cele mai bune rezultate se obţin cu oxid de aluminiu preparat prin hidroliza izopropoxidului de aluminiu.

Ca materie primă servesc benzine cu punct de fierbere final cca. 200°. Se lucrează la 450—510°, sub o presiune de hidrogen de 15—50 at (în scopul de a evita formarea de cocs). Produsul obţinut (benzina „reformată"), care conţine 50% aromatice sau mai mult, se utilizează fie ca atare drept combustibil pentru motoare, fie se supune unei extracţii cu dietilenglicol. Extractul aromatic se separă în componente (benzen, toluen, cei trei xileni, pseudocumen etc.) prin distilare fracţionată pe coloane de mare eficacitate.

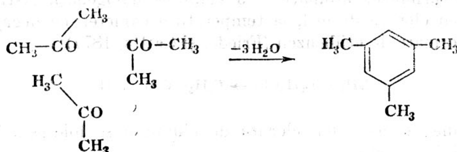
Catalizatorul de platină pe oxid de aluminiu are o dublă activitate, de dehidrogenare şi de izomerizare. Datorită caracterului său acid (p. 221), oxidul de aluminiu catalizează izomerizarea hidrocarburilor cu inel ciclopentanic (de ex. a metilciclopentanului, v. p. 236) în derivaţi de ciclohexan, care se dehidrogenează, pe măsură ce se formează, sub acţiunea platinei. De asemenea au loc reacţii de izomerizare ale alcanilor la izoalcani (ceea ce măreşte numărul octanic al benzinei), precum şi o ciclizare a alcanilor la alchil-ciclopentani, urmată de izomerizarea şi dehidrogenarea acestora. În cazul *n*-heptanului reacţia decurge probabil astfel:



Dehidrogenarea derivaţilor ciclohexanului se poate realiza şi prin încălzirea substanţei cu sulf (L. Ruzicka) sau cu seleniu (O. Diels), care elimină hidrogenul sub formă de hidrogen sulfurat sau seleniat. Metoda s-a aplicat adesea la cicloalcani cu două sau mai multe inele condensate, de felul hidronaftalinelor şi a hidrofenantrenului.

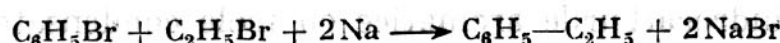
5. *Obţinerea hidrocarburilor aromatice prin sinteza ciclului.* Se cunosc numeroase reacţii în care se închide un inel benzenic, pornindu-se de la molecule aciclice. În afară de reacţiile de piroliză, menţionate mai sus, vom aminti

polimerizarea acetilenei care duce la benzen (p. 288). Alt exemplu este condensarea acetonei, sub influenţa acidului sulfuric concentrat, ducînd la *mesitilen:*



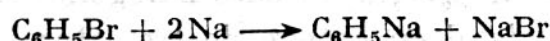
În cele ce urmează se descriu două metode cu ajutorul cărora se introduc catene laterale în nucleul aromatic preformat.

6. *Sinteze de hidrocarburi aromatice cu ajutorul combinaţiilor organo-metalice.* Cînd se tratează, cu sodiu metalic, amestecul unui halogeno-alcan cu un derivat halogenat aromatic se formează un omolog al benzenului (Fittig, 1863). Astfel, din brombenzen şi brometan se obţine etilbenzen (v. şi reacţia Wurtz, p. 225):



$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + 2\,Na \longrightarrow C_6H_5{-}C_2H_5 + 2\,NaBr$$

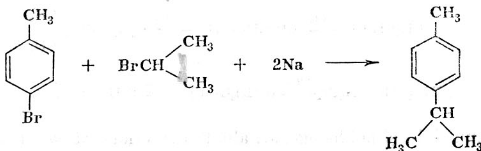
S-a dovedit că în această reacţie ia naştere întîi compusul organo-metalic aromatic, în cazul de faţă fenilul sodat, care reacţionează apoi cu derivatul halogenat alifatic (P. P. Şorighin, H. Schlubach):



$$C_6H_5Br + 2\,Na \longrightarrow C_6H_5Na + NaBr$$

$$C_6H_5Na + BrC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}C_2H_5 + NaBr$$

Metoda Wurtz-Fittig a fost aplicată la sinteza *p*-metil-izopropilbenzenului *(cimenul)*, o hidrocarbură care se găseşte în uleiurile eterice izolate din diferite plante, de ex. în uleiul de cimbru şi în răşina coniferelor. Sinteza aceasta constă în tratarea *p*-bromtoluenului şi a bromurii de izopropil cu sodiu:



Compuşii organo-magnezieni pot servi de asemenea pentru sinteze de hidrocarburi aromatice. Ei reacţionează însă numai cu compuşi halogenaţi în care halogenul este deosebit de reactiv, cum sînt bromura de alil şi clorura de benzil; cu aceştia se formează alilbenzen şi difenilmetan:

$$C_6H_5MgBr + BrCH_2{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + MgBr_2$$

$$C_6H_5MgBr + ClCH_2{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5 + MgBrCl$$

7. *Alchilarea nucleului aromatic catalizată de $AlCl_3$ și de alți catalizatori electrofili.* *a.* Clorura de aluminiu are extraordinara proprietate de a cataliza reacțiile hidrocarburilor aromatice cu compuși halogenați. Astfel, benzenul reacționează cu clorura de etil, la temperatura camerei, cu degajare de acid clorhidric și formare de etilbenzen (Friedel și Crafts, 1877):

$$C_6H_6 + C_2H_5Cl \longrightarrow C_6H_5{-}C_2H_5 + HCl$$

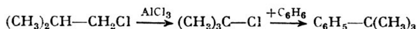
În reacțiile de acest fel, clorura de aluminiu se folosește în proporție mică (1/20—1/5 molară).

b. Produsul format în reacție se combină în general mai departe cu derivatul halogenat și dă omologi superiori. Astfel, în reacția de mai sus, alături de etilbenzen se obțin și dietil-, trietil-, pînă la hexaetilbenzen. Raportul în care se formează acești compuși depinde de proporțiile inițiale ale reactanților: un exces de benzen favorizează formarea produsului monosubstituit.

c. Reacția Friedel-Crafts este una din metodele sintetice cu cele mai variate aplicații. În loc de benzen se pot întrebuința toți omologii săi mono- și polinucleari, hidrocarburile aromatice cu inele condensate, precum și alți compuși aromatici. Se pot folosi pe de altă parte cei mai feluriți compuși halogenați ai alcanilor și cicloalcanilor, nu însă compușii halogenați aromatici, cum este clorbenzenul, C_6H_5Cl, în care halogenul este prea puțin reactiv.

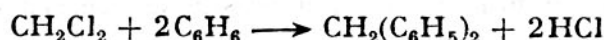
La halogenurile de alchil cu catene de trei atomi sau mai lungi și cu halogenul legat de un atom de carbon primar, clorura de aluminiu provoacă întîi o izomerizare: atomul de halogen se mută la un atom de carbon terțiar sau, în lipsa lui, la un atom secundar; din 1-clorpropan și benzen se obține, alături de *n*-propilbenzen, mult izopropilbenzen; din clorură de izobutil se obține numai *terț*-butilbenzen (G. Gustavson, 1878):

$$CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3CHClCH_3 \xrightarrow{+C_6H_6} C_6H_5{-}CH(CH_3)_2$$



$$(CH_3)_2CH{-}CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} (CH_3)_3C{-}Cl \xrightarrow{+C_6H_6} C_6H_5{-}C(CH_3)_3$$

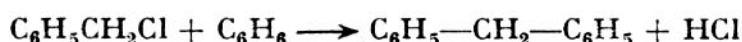
d. Compușii di- și polihalogenați alifatici reacționează la fel ca cei monohalogenați. Diclormetanul și cloroformul dau difenilmetan și trifenilmetan, care sînt astfel ușor de obținut:



$$CH_2Cl_2 + 2C_6H_6 \longrightarrow CH_2(C_6H_5)_2 + 2HCl$$

$$CHCl_3 + 3C_6H_6 \longrightarrow CH(C_6H_5)_3 + 3HCl$$

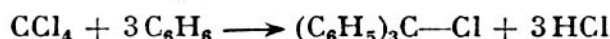
Aceste hidrocarburi polinucleare se pot obține și din compuși halogenați aromatici cu halogenul legat de catena laterală, cum sînt clorura de benzil și clorura de benziliden:



$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + HCl$$

$$C_6H_5CHCl_2 + 2C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5—CH(C_6H_5)_2 + 2HCl$$

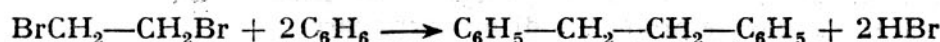
Nu este posibil însă a lega, prin această metodă, patru inele benzenice de același atom de carbon; din tetraclormetan și benzen nu se obține decît trifenilclormetan:



$$CCl_4 + 3C_6H_6 \longrightarrow (C_6H_5)_3C—Cl + 3HCl$$

(Tetrafenilmetanul se obține pe altă cale, anume din trifenilclormetan și bromură de fenil-magneziu.)

Compușii halogenați cu atomi de halogen mai depărtați în catenă reacționează ca și cei de mai sus; din dibrometan și benzen se obține 1,2-difeniletanul sau dibenzilul:



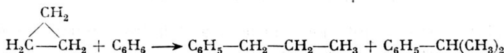
$$BrCH_2—CH_2Br + 2C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5 + 2HBr$$

e. Alchenele se comportă, în reacția Friedel-Crafts, la fel ca derivații halogenați; din benzen și etenă se obține etilbenzen:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5—C_2H_5$$

din ciclohexenă și benzen, ciclohexilbenzen etc. Reacția este, în aparență, o adiție a hidrocarburii aromatice la dubla legătură alchenică, în fapt însă se produce întîi o adiție de acid clorhidric (provenit ca urme din hidroliza parțială a clorurii de aluminiu) la dubla legătură și se formează un compus halogenat (reacție catalizată și ea de clorura de aluminiu). Urmează o reacție Friedel-Crafts normală între acest compus și hidrocarbura aromatică.

Ciclopropanul reacționează cu benzenul dînd *n*-propilbenzen și izopropilbenzen:



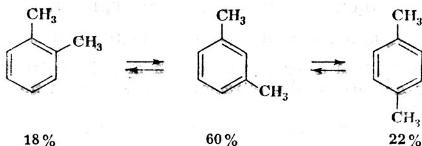
$$H_2C—CH_2 \text{ (inel cu } CH_2) + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3 + C_6H_5—CH(CH_3)_2$$

f. În loc de halogenuri de alchil se pot folosi, pentru alchilarea compușilor aromatici, alcoolii și unii derivați funcționali ai lor, cum sînt esterii și eterii. Deosebit de reactivi sînt alcoolii terțiari, de ex. alcoolul butilic terțiar, $(CH_3)_3COH$; mai puțin reactivi sînt alcoolii secundari, de ex. $(CH_3)_2CHOH$; încă și mai puțin reactivi, alcoolii primari (cel mai puțin reactiv este CH_3OH). Alcoolul benzilic, $C_6H_5CH_2OH$, deși un alcool primar, este însă deosebit de reactiv în această reacție.

g. În afară de clorura de aluminiu mai au activitate catalitică, în reacții de alchilare ale nucleului aromatic cu cloruri sau bromuri de alchil, o serie de alte halogenuri metalice, și anume (în ordinea aproximativă a activității descrescînde): $AlBr_3$, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $BiCl_3$, BCl_3, $ZnCl_2$, $HgCl_2$.

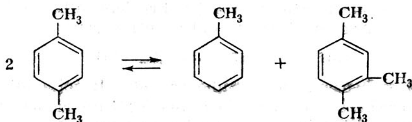
Fluorura de bor, BF_3, este un catalizator de alchilare puternic, însă numai cînd agentul de alchilare este o fluorură de alchil sau un alcool. De asemenea se folosesc cu bune rezultate drept catalizatori acidul sulfuric, acidul fosforic și acidul „polifosforic" (soluție de P_2O_5 în H_3PO_4); aceștia servesc mai ales la alchilarea benzenului cu alchene (cu excepția etenei) și cu alcooli secundari și terțiari. Se obține industrial, în mari cantități, izopropilbenzenul, $C_6H_5CH(CH_3)_2$, din benzen și propenă, $CH_3—CH{=}CH_2$, în prezența acidului sulfuric de 85—96%, la temperatura obișnuită sau puțin ridicată, sau în prezența acidului fosforic depus pe kieselgur, la 275°.

h. În reacțiile de alchilare ale nucleului aromatic de tipul celor descrise mai sus au loc, sub acțiunea prelungită a catalizatorului sau atunci cînd temperatura este prea ridicată, reacții de izomerizare, tinzînd către un echilibru:

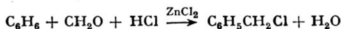


Cifrele de sub formulele de mai sus reprezintă concentrațiile la echilibru (la 100°), așa cum rezultă din calculul termodinamic. În soluție de HF anhidru, cu o cantitate mică de BF_3 drept catalizator, se atinge practic echilibrul xilenilor (19% *orto*; 57% *meta*; 24% *para*; McCaulay și Lien, 1952). Reacția aceasta se aplică industrial, pentru a transforma *m*-xilenul în *o*- și *p*-xilenii mai valoroși. Se utilizează un catalizator de silicat de aluminiu și zirconiu, la cca. 550°. *p*-Xilenul se izolează prin înghețare, iar *o*-xilenul prin distilare fracționată.

În condiții mai energice se produce o disproporționare:



8. *Clorometilarea hidrocarburilor aromatice.* Prin tratarea benzenului cu formaldehidă și acid clorhidric gazos, în prezența clorurii de zinc, se obține clorură de benzil (G. Blanc, 1923):

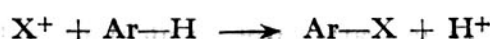


$$C_6H_6 + CH_2O + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

În modul acesta se pot clorometila și alte hidrocarburi aromatice, compușii halogenați aromatici și unii fenoli.

Mecanismul substituției aromatice (electrofile). Reacțiile de substituție obișnuite ale compușilor aromatici (p. 304) decurg prin atacul unor *reactanți electrofili*. Se mai cunosc substituții aromatice nucleofile și substituții prin radicali liberi.

1. O substituție electrofilă poate fi reprezentată prin ecuația generală schematizată:



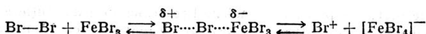
$$X^+ + Ar—H \longrightarrow Ar—X + H^+$$

în care un proton, din compusul aromatic ArH, este înlocuit prin reactantul electrofil X^+.

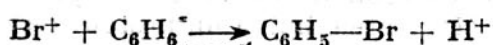
De obicei reactanții (agenții de substituție) utilizați în reacțiile de substituție aromatică (halogenare, alchilare, nitrare, sulfonare, acilare, cuplare

cu diazo-derivați etc.) nu reacționează cu compusul aromatic dacă nu este de față un acid tare sau un catalizator. Rolul acestuia este de a transforma agentul de substituție într-o formă activă, electrofilă, reprezentată mai sus prin X^+. De aceea este util să se distingă două etape consecutive ale reacțiilor de substituție: producerea formei active electrofile, printr-o reacție (de obicei de echilibru) a agentului de substituție cu mediul de reacție (acid tare sau catalizator) și reacția de substituție propriu-zisă. Ne vom ocupa aici numai de reacțiile de halogenare și de alchilare (v. și substituția fenolilor p. 493; sulfonarea p. 530; nitrarea p. 536; cuplarea compușilor diazoici p. 609).

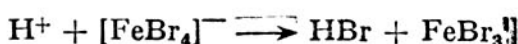
2. *Formele active ale agenților de substituție.* Clorul sau bromul nu reacționează direct cu benzenul uscat, la temperatura camerei (și la întuneric), dar o reacție energică începe imediat dacă se adaugă cantități catalitice de $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SbCl_3$ etc., sau I_2. Prezența ferului metalic este suficientă pentru a cataliza reacția, datorită halogenurii formate pe suprafața sa. Acțiunea aceasta catalitică a halogenurilor metalice a fost explicată prin tendința lor de a forma complecși cu ionii de halogen. Prin aceasta molecula de halogen este puternic polarizată, iar în prezența unui compus aromatic ea se rupe în ioni negativi, legați temporar de catalizator, și ioni pozitivi ce reacționează imediat cu compusul aromatic (P. Pfeiffer și R. Wizinger, 1928).



$$Br{-}Br + FeBr_3 \rightleftarrows \overset{\delta+}{Br}\cdots\overset{\delta-}{Br}\cdots FeBr_3 \rightleftarrows Br^+ + [FeBr_4]^-$$



$$Br^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}Br + H^+$$



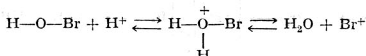
$$H^+ + [FeBr_4]^- \longrightarrow HBr + FeBr_3$$

Oricît ar părea de curioasă apariția de ioni pozitivi, la elemente atît de înclinate spre formare de ioni negativi cum sînt halogenii, rolul celor dintîi ca intermediari în reacțiile de halogenare aromatică este sprijinit prin dovezi experimentale puternice, în primul rînd prin determinări cinetice.

Acidul hipobromos nu reacționează cu benzenul (și cu alți compuși aromatici de reactivitate comparabilă) decît numai în prezență de acizi. Cinetica reacției este de ordinul III (E. A. Șilov, 1939):

$$v = k[ArH][HOBr][H^+]$$

De aici rezultă că reactantul electrofil propriu-zis este fie acidul conjugat al acidului hipobromos, fie ionul pozitiv de brom format prin ruperea acestuia:



$$H{-}O{-}Br + H^+ \rightleftarrows H{-}\overset{+}{\underset{\displaystyle H}{O}}{-}Br \rightleftarrows H_2O + Br^+$$

Lucrîndu-se cu compuși aromatici mai reactivi (fenol, anisol) (și cu acid hipocloros), viteza de reacție devine independentă de concentrația acidului și a compusului aromatic, fiind proporțională numai cu concentrația acidului hipohalogenos (E. D. Hughes, P. B. de la Mare 1950):

$$v = k[HOCl]$$

Etapa determinantă de viteză este, în cazul acesta, transformarea acidului hipocloros într-un agent de halogenare mai activ. Acesta nu poate fi decît ionul Cl^+.

Sugestivă este şi iodurarea benzenului catalizată de ioni de argint. Iodul se dizolvă în benzen fără a reacţiona. Dacă se adaugă sulfat de argint în prezenţă de acid sulfuric se precipită iodură de argint şi se formează iodbenzen. Cum precipitatul de iodură de argint conţine un ion de iod negativ, cu benzenul nu poate reacţiona decît un ion pozitiv (W. A. Waters, 1950):

$$I—I + Ag^+ \longrightarrow I^+ + AgI$$

$$I^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5—I + H^+$$

S-au putut izola săruri ale ionilor pozitivi de iod şi de brom, legaţi coordinativ de piridină: $[I(pir)_2]^+ClO_4^-$ (S. N. Uşacov, 1931; L. Birkenbach, 1932).

3. *Substituţia propriu-zisă. a.* O teorie anterioară teoriei electronice admitea că reacţiile de substituţie la nucleul aromatic decurg printr-o adiţie urmată de o eliminare:

$$C_6H_6 + Cl—Cl \longrightarrow C_6H_6Cl_2 \text{ (ciclohexadienă cu Cl, H / Cl, H)} \longrightarrow C_6H_5—Cl + HCl$$

Se ştie astăzi că asemenea adiţii nu sînt posibile din motive energetice (p. 309). La acei compuşi aromatici care formează compuşi de adiţie cu halogenii, aceştia nu sînt intermediarii substituţiei aromatice (p. 356).

O indicaţie preţioasă privind mecanismul reacţiilor de substituţie aromatică (precum şi mecanismul adiţiei la dubla legătură alchenică) au obţinut Pfeiffer şi Wizinger, în 1928, studiind reacţia di-(*p*-dimetilaminofenil)-etenei (I) cu bromul. În locul unui produs de adiţie obişnuit, se obţine un compus cu caracter de sare (II), care elimină un proton trecînd într-un produs de substituţie (III):

$$\underset{I}{Ar_2C{=}CH_2} + Br_2 \longrightarrow \underset{II}{\left[Ar_2\overset{+}{C}—CH_2Br\right]Br^-} \longrightarrow \underset{III}{Ar_2C{=}CHBr} + HBr$$

$$\left(Ar = (H_3C)_2\ddot{N}—C_6H_4—\right)$$

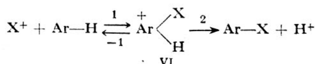
Reacţia ia acest curs neobişnuit datorită conjugării dintre grupele Ar (*p*-dimetil-aminofenil) prin care este stabilizat carbocationul II. Prin analogie s-a admis că bromurarea nucleului aromatic are loc printr-un intermediar ionic IV, similar celui de mai sus, dar mai nestabil:

$$Ar—H + Br_2 \longrightarrow \underset{IV}{\left[\overset{+}{Ar}\langle^{H}_{Br}\right]Br^-} \longrightarrow Ar—Br + HBr$$

b. Sînt două mecanisme posibile ale substituţiei electrofile: un mecanism de deslocuire directă (analog mecanismului SN2; p. 186) în care momentul esenţial este o stare de tranziţie V:

$$X^+ + Ar—H \longrightarrow \underset{V}{\left[Ar\langle^{X^+}_{H}\right]} \longrightarrow X—Ar + H^+$$

şi un mecanism în două etape, prima fiind adiţia reactantului electrofil la nucleul aromatic, cu formarea unui intermediar VI (nestabil şi în general neizolabil), a doua constînd din eliminarea unui proton (cedat unei baze din mediul de reacţie) de către acest intermediar:



Prin măsurători cinetice simple nu se poate distinge între aceste două mecanisme, dar s-a putut dovedi prin măsurarea vitezelor de reacţie la benzen şi alţi compuşi aromatici marcaţi cu izotopi ai hidrogenului că reacţiile de substituţie electrofilă aromatică decurg printr-un intermediar de tipul VI cu viaţă scurtă. Particularitatea substituţiei aromatice electrofile constă deci în aceea că legătura nouă Ar—X se formează înainte de ruperea legăturii Ar—H.

Într-o reacţie de deslocuire ca aceea de mai sus (la fel ca în mecanismul SN2), viteza de formare a legăturii X—Ar depinde de tăria legăturii Ar—H, care se rupe. Înlocuind hidrogenul cu deuteriu sau cu tritiu, viteza de reacţie trebuie să fie mai mică (efect izotopic cinetic, p. 417). S-a dovedit prin bromurarea şi nitrarea mai multor compuşi aromatici că viteza de reacţie rămîne aceeaşi cînd se înlocuieşte hidrogenul din poziţiile reactive cu tritiu (L. Melander, 1950). La acelaşi rezultat s-a ajuns prin marcare cu deuteriu. Mecanismul de deslocuire directă este deci exclus.

Variaţia energiei potenţiale a reactanţilor, într-o reacţie de deslocuire prin stare de tranziţie, este reprezentată printr-o curbă cu un singur maxim (fig. 59*a*); apariţia unui intermediar este indicată în curbă printr-un minim (*i* în fig. 59*b*) cu atît mai pronunţat în curba de energie potenţială cu cît intermediarul este mai stabil. Cînd se formează sau cînd se descompune intermediarul, sistemul trece două bariere de energie sau stări de tranziţie (maximele 1 şi 2). Dacă legătura Ar—X din intermediarul VI se rupe mai încet decît legătura Ar—H ($k_2 > k_{-1}$), bariera de energie 1 este mai înaltă decît bariera 2 şi nu se observă un efect izotopic, ca în cazul reacţiilor de bromurare şi nitrare. Dacă dimpotrivă bariera 2 este mai înaltă decît bariera 1 ($k_2 < k_{-1}$) se va observa un efect izotopic. Cazul acesta se întîlneşte în reacţiile reversibile (sulfonare, iodurarea fenolilor; v. p. 530 şi 496), atunci cînd legătura Ar—X este mai slabă decît Ar—H (de ex. în reacţia de mercurare) sau atunci cînd, din cauza îngrămădirii substituenţilor în moleculă, formarea legăturii Ar—X este împiedicată steric.

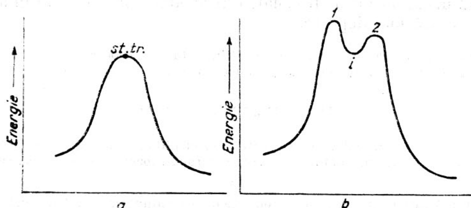
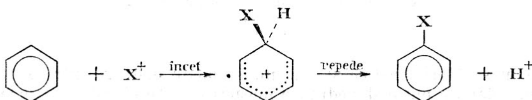
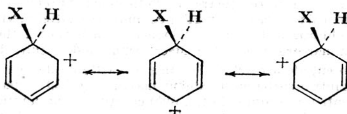


Fig. 59. Variaţia energiei potenţiale în cursul unor reacţii decurgînd: *a* — prin deslocuire directă (stare de tranziţie); *b* — printr-un intermediar, *i*.

c. În intermediarul substituţiei aromatice electrofile, substituenţii X şi H sînt legaţi de unul din atomii de carbon ai nucleului prin legături σ. Acest atom de carbon trece de la starea de hibridizare sp^2 la starea sp^3, dobîndind simetrie tetraedrică. Cei doi substituenţi X şi H sînt deci situaţi într-un plan perpendicular pe planul inelului (Ingold, 1941; Wheland, 1942):

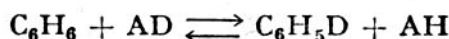


La formarea legăturii X—Ar, doi din cei şase electroni π ai nucleului aromatic se localizează la un atom de carbon. Prin aceasta sextetul aromatic este desfiinţat, iar cei patru electroni π rămaşi se repartizează între cinci atomi de carbon, formînd un *cation pentadienic* (comparabil cu un cation alilic, p. 398). Acesta poate fi formulat în modul arătat mai sus, sau prin următoarele structuri limită:



Formarea cationului pentadienic nu cere decît un consum mic de energie, căci energia de conjugare a acestui sistem conjugat (care după unele calcule mecanic cuantice este de 26 kcal/mol) compensează în mare măsură pierderea energiei de conjugare a benzenului (36 kcal/mol), aşa că reacţia trebuie să furnizeze numai diferenţa între aceste energii. În realitate multe reacţii de substituţie aromatică au loc cu energii de activare relativ mici. În timpul din urmă au putut fi izolaţi intermediari de acest tip în stare pură, după cum se arată mai departe.

4. *Bazicitatea hidrocarburilor aromatice. a.* Prin tratarea hidrocarburilor (şi a altor combinaţii) aromatice, cu acizi tari deuteraţi se produce un *schimb izotopic*, a cărui viteză creşte cu tăria acidului:

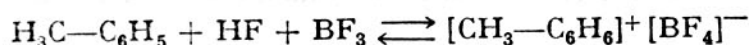


$$C_6H_6 + AD \rightleftarrows C_6H_5D + AH$$

Această reacţie este fără îndoială o substituţie electrofilă aromatică, decurgînd după mecanismul de mai sus, şi în care protonul, respectiv deuteronul, joacă acelaşi rol ca reactantul electrofil X.

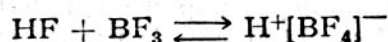
b. O substanţă care poate lega un proton este o bază; ajungem astfel la concluzia că hidrocarburile aromatice sînt baze slabe. S-a observat formare de săruri între multe hidrocarburi aromatice, în special polinucleare, şi acizi anorganici tari, ca de ex. acidul sulfuric (v. cationul antracenului, p. 364). La hidrocarburile aromatice simple, fenomenul este acoperit de reacţia de sulfonare. De aceea este mai uşor de observat formarea de săruri cu unii acizi complecşi. Vom de-

scrie o experiență tipică. O hidrocarbură aromatică, de ex. toluenul, nu se dizolvă în HF anhidru; de asemenea nu reacționează cu BF_3. Dacă se introduce însă un mol de BF_3 într-un amestec de un mol toluen cu HF în exces, cele două straturi dispar și se obține o soluție omogenă a sării (D. A. McCaulay și A. P. Lien, 1951):



$$H_3C—C_6H_5 + HF + BF_3 \rightleftharpoons [CH_3—C_6H_6]^+ [BF_4]^-$$

Formarea acestei sări se explică astfel: echilibrul între acidul fluorhidric și fluorura de bor este complet deplasat spre stînga:



$$HF + BF_3 \rightleftharpoons H^+[BF_4]^-$$

Cu alte cuvinte, acidul fluoroboric *liber* practic nu există, fiindcă protonul nu poate exista în stare liberă nici nu poate fi legat de bor al cărui octet este complet. (Din același motiv nu poate exista un complex $BF_3·H_2O$ ($H^+[BF_3OH]^-$), dar există un complex $BF_3 · 2 H_2O$, adică o sare de oxoniu, $H_3O^+[BF_3OH]^-$). Dacă însă este prezentă o bază pentru a lega protonul, se obține o sare, în modul arătat mai sus.

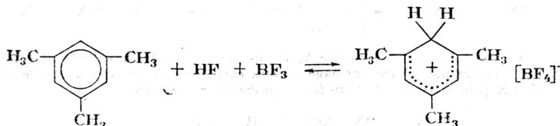
c. Bazicitatea metil-benzenilor variază mult cu numărul și poziția grupelor metil. Au fost măsurate (aproximativ) constantele de bazicitate ale hidrocarburilor aromatice, prin extracție selectivă cu un amestec de HF și BF_3 și prin măsurători de presiuni de vapori (McCaulay și Lien). Luînd bazicitatea *p*-xilenului ca unitate, bazicitățile relative ale diferiților metil-benzeni sînt (după H. C. Brown, 1952):

$CH_3C_6H_5$	1,2-$(CH_3)_2C_6H_4$	1,3-$(CH_3)_2C_6H_4$	1,4-$(CH_3)_2C_6H_4$	1,2,4-$(CH_3)_3C_6H_3$	1,3,5-$(CH_3)_3C_6H_3$	$(CH_3)_5C_6H$
0,01	2	20	1	40	2800	8700

Benzenul este cel mai puțin bazic din serie. Dintre metil-benzenii izomeri, aceia cu grupele metil în poziția *meta* sînt cei mai bazici. Dintr-un amestec al celor trei xileni izomeri, *m*-xilenul mult mai bazic poate fi separat prin dizolvare în HF-BF_3.

S-a constatat paralelism perfect între bazicitatea metil-benzenilor și viteza reacției de clorurare (H. C. Brown, 1952) și a vitezei de schimb izotopic cu deuteriu (A. I. Șatenstein, 1956). Faptul nu este surprinzător căci fixarea unui proton, H^+, și a unui ion Cl^+, duce la complecși de același tip.

d. Remarcabilă prin tehnica experimentală desăvîrșită este izolarea fluoroboraților metil-benzenilor. Aceste săruri se obțin lăsînd să reacționeze cîte un mol din fiecare componentă, la temperaturi sub —25° (G. A. Olah, 1958), de ex., în cazul mesitilenului:



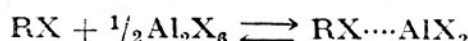
Fluoroborații astfel obținuți formează cristale colorate galben intens (portocaliu la tetrametil-benzeni). Punctele de topire (totodată puncte de descompunere) sînt, la fluoroboratul de toluen, —65°, de *m*-xilen, —55° și de mesitilen, —15°.

Metil-benzenii formează, în mod analog, la —80°, săruri cristalizate, colorate, cu $AlCl_3$ și HCl.

5. *Mecanismul alchilării nucleului aromatic (reacția Friedel-Crafts)*. *a.* În stare de vapori, clorura și bromura de aluminiu sînt compuse din molecule dimere, Al_2Cl_6 și Al_2Br_6. În stare solidă, clorura de aluminiu formează o rețea ionică; de aceea este practic insolubilă în dizolvanți ca sulfura de carbon și hidrocarburile aromatice. Bromura de aluminiu formează o rețea moleculară (Al_2Br_6); în consecință este ușor solubilă în dizolvanții nepolari, sub formă de molecule Al_2Br_6.

La topire (p. t. 193°, sub presiune), rețeaua ionică a clorurii de aluminiu se distruge, dînd naștere unui lichid sau unor vapori, compuși din molecule Al_2Cl_6. Aceasta explică căldura de topire mare a acestei substanțe (19,2 kcal/mol față de 5,4 kcal/mol la Al_2Br_6).

b. Cu halogenuri de alchil, RX, clorura și bromura de aluminiu formează complecși moleculari:



$$RX + {}^{1}/{}_{2}Al_2X_6 \rightleftarrows RX \cdots AlX_3$$

În acești complecși, halogenurile de aluminiu apar în formă monomeră, orbitalul vacant de la aluminiu fiind ocupat cu electroni neparticipanți de la halogenul X. S-a putut dovedi exact, prin măsurători de greutăți moleculare și tensiuni de vapori, existența, la —78°, a unui complex $CH_3Br \cdot AlBr_3$ solubil în CH_3Br (H. C. Brown, 1953). În mod similar, fluorura de etil formează cu fluorura de bor un complex: $C_2H_5F \cdot BF_3$ (G. A. Olah, 1957). Este dovedit, prin măsurători de conductibilitate electrică, că acești complecși nu sînt ionizați decît cel mult în urme. De aceea, ei pot fi numiți „complecși covalenți". (Părerea mai veche, că unii complecși binari de cloruri de alchil și $AlCl_3$ sînt ionizați, se datora unor reacții secundare de descompunere, în care se forma HCl.)

c. Pot fi imaginate două mecanisme ale reacției Friedel-Crafts. Conform unuia din ele, complexul covalent substituie direct compusul aromatic, printr-o reacție de deslocuire (stare de tranziție):

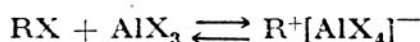
$$AlX_3 \cdots XR + ArH \longrightarrow AlX_3 + R\text{—}Ar + XH$$

Forța motoare a acestei reacții ar fi atacul nucleofil al compusului aromatic, ArH, asupra grupei alchil, R, a halogenurii de alchil, polarizată prin legarea de AlX_3.

Argumentul principal în favoarea acestei teorii este cinetica reacției, care a fost găsită, în unele cazuri, de ordinul III (adică viteza de reacție este proporțională cu concentrația halogenurii de alchil, a compusului aromatic și a catalizatorului) (H. C. Brown, 1953):

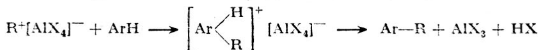
$$v = k_3[RX][ArH][AlX_3]$$

Celălalt mecanism presupune formarea unui *complex ionizat*, între halogenura de alchil și halogenura de aluminiu (H. Meerwein, 1927; W. Dilthey, 1928):



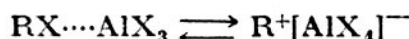
$$RX + AlX_3 \rightleftarrows R^+[AlX_4]^-$$

Carbocationul organic, R^+, reacționează apoi cu compusul aromatic, după schema generală a complexului intermediar:



$$R^+[AlX_4]^- + ArH \longrightarrow \left[Ar{<}^{H}_{R}\right]^+ [AlX_4]^- \longrightarrow Ar\text{—}R + AlX_3 + HX$$

Împotriva acestui mecanism pledează, în aparență, caracterul neionic al complecșilor $RX \cdot AlX_3$. Acesta are însă cauze analoage acelora care împiedică existența acizilor complecși $H[BF_4]$ și $H[AlX_4]$, în stare liberă. Este foarte probabil ca echilibrul:



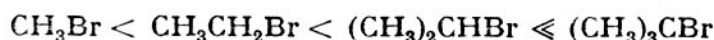
$$RX \cdots AlX_3 \rightleftarrows R^+[AlX_4]^-$$

care, în absența compusului aromatic este mult deplasat spre stînga, să se mute spre dreapta, atunci cînd un compus aromatic se combină ireversibil cu R^+.

Această teorie este sprijinită de numeroase și variate fapte experimentale, rezumate în cele ce urmează:

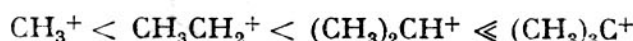
d. Dacă se amestecă, la temperatură joasă, un compus RCl marcat cu clor radioactiv, cu clorură de aluminiu obișnuită și apoi se separă componentele, se găsește clorul radioactiv repartizat uniform între RCl și $AlCl_3$ (S. Z. Roginski, 1937). Aceasta înseamnă că, un anumit timp, cei patru atomi de clor au fost echivalenți; cea mai simplă explicație este că au făcut parte din anionul $[AlCl_4]^-$. La aceeași concluzie conduce și faptul că acidul clorhidric ce se degajă din reacția Friedel-Crafts între $(CH_3)_3CCl$ (cu clor marcat) și $AlCl_3$ (cu clor obișnuit) conține 25% clor radioactiv (F. Fairbrother, 1937).

e. Vitezele de reacţie ale următoarelor bromuri de alchil, în reacţia Friedel-Crafts cu benzen, variază în ordinea (H. C. Brown, 1956):



$$CH_3Br < CH_3CH_2Br < (CH_3)_2CHBr \ll (CH_3)_3CBr$$

Aceasta este tocmai ordinea stabilităţii carbocationilor:

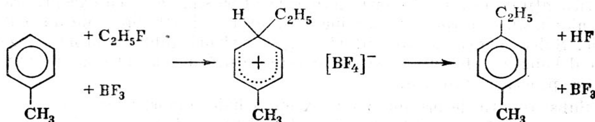


$$CH_3^+ < CH_3CH_2^+ < (CH_3)_2CH^+ \ll (CH_3)_3C^+$$

şi ordinea în care cresc vitezele reacţiilor cu mecanism SN1, care au loc prin carbocationi intermediari. Dacă reacţia Friedel-Crafts ar avea un mecanism de deslocuire, analog mecanismului SN2, ordinea variaţiei vitezelor de reacţie ar trebui să fie cea inversă (v. p. 430).

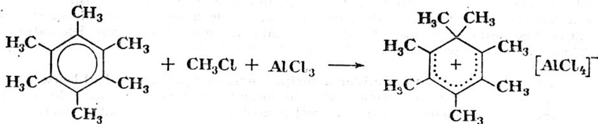
f. Izomerizarea grupelor alchil, în cursul reacţiei Friedel-Crafts (p. 330), nu poate avea loc altfel decît în cationi organici (v. detalii p. 469), care deci sînt intermediari ai reacţiei.

g. Au fost izolaţi, în stare pură cristalizată, complecşi intermediari de substituţie aromatică, de tipul discutat înainte. Astfel, din toluen, fluorură de etil şi fluorură de bor, la temperatură joasă, se obţine un complex cristalizat galben, cu punctul de topire (şi descompunere) — 80°, ce se transformă la slabă încălzire în *p*-etiltoluen (G. A. Olah, 1958):



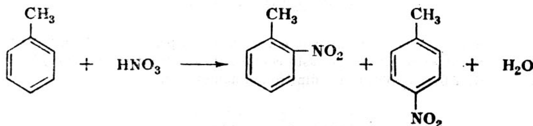
Analog a fost obţinut complexul *m*-xilenului, roşu (p. t. —75°), şi al mesitilenului, galben (p. t. —15°).

Prin tratarea hexametilbenzenului cu CH_3Cl şi $AlCl_3$, a fost obţinută o sare cu cation de heptametilbenzen, destul de stabilă pentru a exista în soluţie apoasă (Doering, 1959):

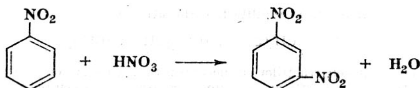


Efecte de orientare. Cînd se introduce un substituent în molecula unui derivat monosubstituit al benzenului, locul pe care-l ocupă noul substituent depinde numai de natura substituentului preexistent în benzen, nu şi de a celui nou introdus.

Cînd se nitrează toluenul, se obţine un amestec de *orto*- şi *para*-nitrotoluen (cu puţin *meta*-nitrotoluen):



Prin nitrarea nitrobenzenului se obține *meta*-dinitrobenzen (și puțin din izomerii *orto* și *para*):

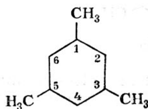


Se numesc substituenți de ordinul I, grupele care au, ca și grupa metil, tendința de a orienta substituția în pozițiile *orto* și *para*. Principalii sînt: CH_3, C_2H_5, C_3H_7 etc. (grupe alchil), F, Cl, Br, I, OH, OR, NH_2, NHR, NR_2.

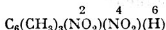
Se numesc substituenți de ordinul II, grupele care orientează substituția în poziția *meta*: NO_2, SO_3H, COOH, CHO, COR, CN. După cum se vede, substituenții de ordinul I conțin numai legături simple și, cu excepția radicalilor alchil, au electroni neparticipanți la atomul legat direct de nucleul aromatic. Substituenții de ordinul II conțin legături duble la atomul legat de nucleul benzenic. Regula aceasta nu este lipsită de excepții și are numai o valoare practică empirică.

Substituenții de ordinul I (cu excepția halogenilor) ușurează substituția și în general măresc reactivitatea nucleului în care se află; substituenții de ordinul II au efectul contrar. Așa de ex., toluenul se nitrează mai ușor decît benzenul; dimpotrivă, nitrobenzenul se nitrează mai greu.

Substituenții din nucleul benzenic orientează substituția aromatică, mărind sau micșorînd densitatea de electroni în anumite poziții ale nucleului. Această variație a densității de electroni este determinată de efectele inductive, de conjugare și de hiperconjugare ale substituenților. Substituția (electrofilă) se produce cu viteza cea mai mare în pozițiile în care densitatea de electroni este maximă (v. discuția amplă a fenomenului în vol. II).

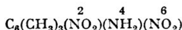


Determinarea poziției substituenților în nucleul benzenic. În anii care au urmat stabilirii formulei hexagonale a benzenului (1865) s-au făcut numeroase lucrări pentru determinarea poziției relative a substituenților în derivații di- și polisubstituiți ai benzenului (Ladenburg, Körner, Griess, Petersen, V. Meyer). Vom arăta pe scurt calea urmată, descriind întîi determinarea structurii 1,3,5-trimetilbenzenului sau mesitilenului. Din cauza formării mesitilenului prin condensarea a trei molecule de acetonă (p. 329), este probabil ca această hidrocarbură să aibă o structură simetrică. Simetria mesitilenului se poate dovedi însă și exact, pe calea următoare: prin nitrare se obține dinitromesitilen, în care doi din atomii de hidrogen (2 și 4) au fost înlocuiți cu NO_2:



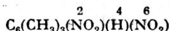
$$C_6(CH_3)_3(\overset{2}{NO_2})(\overset{4}{NO_2})(\overset{6}{H})$$

Prin reducere, una din grupele NO_2, pe care o vom însemna prin 4, este transformată în NH_2, și se obține un nitro-aminomesitilen. Această combinație se nitrează. A doua grupă NO_2 nu poate intra decît în poziția 6 și se obține un dinitro-aminomesitilen:



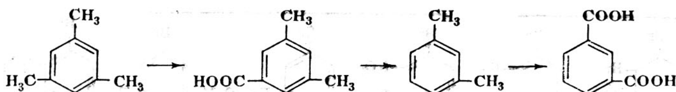
$$C_6(CH_3)_3(\overset{2}{NO_2})(\overset{4}{NH_2})(\overset{6}{NO_2})$$

Dacă se înlocuiește în această combinație grupa NH_2 cu H (prin reacția diazotării), se obține un dinitromesitilen identic cu cel de la început:



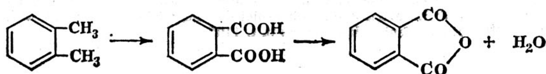
Atomul de hidrogen din poziția 4 este deci echivalent cu cel din 6. Prin reacții asemănătoare se demonstrează și echivalența atomului 2 cu 4, de unde rezultă că toți trei atomii de hidrogen sînt echivalenți. Urmează de aici că și cele trei grupe metil sînt echivalente, adică mesitilenul are structură simetrică.

Structura mesitilenului o dată cunoscută, s-a stabilit înrudirea acestei hidrocarburi cu *m*-xilenul. Prin oxidare reacționează una din grupele metil ale mesitilenului și se obține un acid. Prin decarboxilarea acestuia se formează un dimetil-benzen, care nu poate fi decît *m*-xilenul:

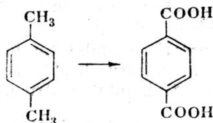


Prin oxidarea acestui xilen se obține un acid dicarboxilic, *acidul izoftalic.*

Structura unui alt xilen, izomer, se deduce din faptul că dă, prin oxidare, *acid ftalic* (diferit de acidul izoftalic):



În acidul ftalic cele două grupe COOH ocupă poziția *orto*, ceea ce rezultă din faptul că acest acid pierde ușor o moleculă de apă și dă o anhidridă internă. Cei doi izomeri ai acidului ftalic nu pot reacționa în felul acesta. Cel de-al doilea xilen este deci *o*-xilenul. Pentru cel de-al treilea xilen rămîne numai formula *p*-xilenului. El dă prin oxidare *acidul tereftalic:*

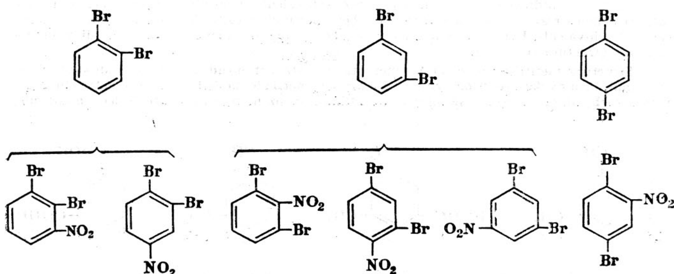


Prin asemenea reacții, în care structura compusului necunoscut se deduce prin transformarea lui în compuși cu structură cunoscută, s-au stabilit structurile a numeroase combinații aromatice.

Vom menționa acum o metodă absolută pentru stabilirea structurii derivaților disubstituiți cu grupe identice, ai benzenului, bazată pe următorul raționament: prin introducerea unui al treilea substituent, într-un derivat *orto*-disubstituit, pot rezulta *doi* derivați noi, izomeri.

Un derivat *meta*-disubstituit va da, în aceste condiții, *trei* derivați trisubstituiți, iar un derivat *para*-disubstituit nu poate da decît un singur derivat trisubstituit.

Așa de ex. dibrombenzenul lichid (p. f. 230°) dă prin nitrare doi nitro-derivați. El este deci izomerul *orto*. Un alt dibrombenzen (p. t. —1°, p. f. 224°) dă trei nitro-derivați diferiți și este izomerul *meta*. Dibrombenzenul solid (p. t. 89°) dă un singur nitro-derivat și nu poate fi decît forma *para*:



În mod asemănător s-a stabilit poziția grupelor NH_2, în cele trei *fenilendiamine*, $C_6H_4(NH_2)_2$: se cunosc șase acizi diamino-benzoici izomeri, $C_6H_3(NH_2)_2COOH$. Aceștia se decarboxilează ușor prin încălzire și dau fenilendiamine. Trei din ei dau aceeași fenilendiamină, cu p. t. 63°. Aceasta este derivatul *meta*. Doi din acizii diamino-benzoici dau fenilendiamina cu p. t. 99°, care este derivatul *orto*. Ultimul dă *p*-fenilendiamina, cu p. t. 140°.

HIDROCARBURI AROMATICE MONONUCLEARE

Benzenul este un lichid incolor, cu un miros plăcut „aromatic", cu p. f. 80° și p. t. +5,5°. Densitatea sa și a omologilor săi (v. tabela 27) este mult mai mare decît a alcanilor și cicloalcanilor cu un număr egal de atomi de carbon în moleculă. La fel și indicele de refracție.

În apă, benzenul este practic insolubil. Cu dizolvanții organici, ca alcoolul, eterul, acetona și cu hidrocarburile lichide, se amestecă în orice proporție. Este un dizolvant mult întrebuințat pentru numeroase substanțe.

În benzenul obținut din gudroanele cărbunilor de pămînt se găsesc mici cantități dintr-o combinație heterociclică conținînd sulf, *tiofenul* (v. vol. II), care nu se poate îndepărta prin distilare, din cauza apropierii punctelor de fierbere, și nici prin cristalizare. Tiofenul este supărător pentru hidrogenarea catalitică, fiindcă este, datorită sulfului ce conține, o otravă pentru catalizator. Îndepărtarea tiofenului se face prin agitare cu acid sulfuric fumans, care sulfonează mai repede tiofenul decît benzenul, sau prin fierbere cu acetat mercuric, care se combină, de asemenea, mai ușor cu tiofenul.

Tabela 27

Constante fizice ale omologilor benzenului

Hidrocarbură	p. t.	p. f.	d_4^{20}
Benzen	+ 5,525°	80,102°	0,87896
Metilbenzen (toluen)	—95,18	110,56	0,8665
o-Dimetilbenzen (*o*-xilen)	—25,25	144,18	0,8800
m-Dimetilbenzen (*m*-xilen)	—47,87	139,08	0,8641
p-Dimetilbenzen (*p*-xilen)	+13,27	138,35	0,8610
1,2,3-Trimetilbenzen (hemimeliten)	—25,47	176,1	0,8947
1,3,4-Trimetilbenzen (pseudocumen)	—44,1	169,3	0,8762
1,3,5-Trimetilbenzen (mesitilen)	—44,8	164,7	0,8637
1,2,4,5-Tetrametilbenzen (duren)	+79,7	195,4	—
Pentametilbenzen	+53	231,4	—
Hexametilbenzen	+166	263,8	—
Etilbenzen	—94,4	136,06	0,867
n-Propilbenzen	—99,2	159,5	0,862
i-Propilbenzen (cumen)	—96,1	152,4	0,862
n-Butilbenzen	—81,2	183,3	0,860
i-Butilbenzen	—	170,1	0,867
terț-Butilbenzen	—58,1	168	0,867

Benzenul și toluenul au numeroase întrebuințări ca materii prime în industria chimică. *Xilenul* tehnic, obținut din gudroane, este amestecul celor trei izomeri. Prin distilare pe coloane de mare eficacitate se separă un amestec de *m*- și *p*-xilen, de *o*-xilenul care fierbe mai sus. Din amestecul de *m*- și *p*-xilen se separă cel din urmă prin înghețare, căci are un punct de topire mai înalt. *o*-Xilenul este utilizat pentru fabricarea acidului ftalic, iar *p*-xilenul, a acidului tereftalic.

În timpul din urmă au căpătat importanță ca materii prime industriale etilbenzenul și izopropilbenzenul *(cumenul)* (v. obținerea p. 330). Primul servește la fabricarea stirenului și a acetofenonei, cel de-al doilea la fabricarea fenolului și a metilstirenului. Izopropilbenzenul se obține prin condensarea benzenului cu propenă, sub acțiunea acidului sulfuric, a acidului fosforic sau a silicaților de aluminiu.

Cimenul, *p*-metil-izopropilbenzenul (p. f. 175°) apare în unele uleiuri eterice (uleiul de chimion, de eucalipt etc.) și este compusul de bază al multor terpenoide importante.

Stirenul, un lichid incolor cu p. f. 145°, se obține pe scară mare prin dehidrogenarea catalitică a etilbenzenului:

$$C_6H_5—CH_2—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—CH{=}CH_2 + H_2$$

Stirenul dă prin polimerizare polistirenul și prin copolimerizare cu butadienă cauciucul sintetic SKS sau Buna S. α-*Metilstirenul*, obținut prin dehidrogenarea catalitică a izopropilbenzenului, servește la fabricarea unor varietăți de cauciuc sintetic, prin copolimerizare cu butadienă.

HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CU NUCLEE IZOLATE

Bifenilul sau difenilul şi hidrocarburi cu structură analoagă. Bifenilul se obţine conducînd vapori de benzen printr-un tub încălzit la 700° (M. Berthelot, 1866):

$$C_6H_6 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + H_2$$

În această reacţie se formează, alături de bifenil, în cantităţi mici, terfenil, $C_6H_5{-}C_6H_4{-}C_6H_5$ şi alţi compuşi construiţi după acelaşi principiu, din nuclee benzenice legate unele de altele.

O altă metodă pentru obţinerea bifenilului şi a derivaţilor săi constă în încălzirea iodbenzenului cu cupru metalic fin divizat, la cca. 230° (Ullmann):

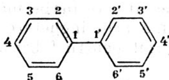
$$C_6H_5I + IC_6H_5 + 2\,Cu \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + 2\,CuI$$

În mod asemănător se obţine din 4-iodbifenil, *quaterfenilul*, şi din iodterfenil, *sexifenilul*:

$$2\,C_6H_5C_6H_4C_6H_4I \longrightarrow C_6H_5C_6H_4C_6H_4C_6H_4C_6H_4C_6H_5$$

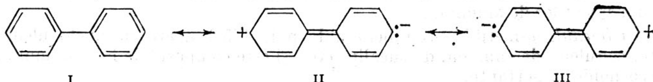
Cuprul are proprietatea specifică de a labiliza atomii de halogen legaţi de nuclee aromatice, probabil prin formarea intermediară de aril-cupru. Folosirea sodiului metalic în loc de cupru, în această reacţie, duce la randamente mici.

Bifenilul cristalizează în foiţe lucioase (p. t. 70,5°; p. f. 254°) cu miros aromatic caracteristic.



Prin măsurători de distanţe interatomice şi de unghiuri de valenţă s-a stabilit că cele două inele ale bifenilului sînt coaxiale, adică poziţiile 4, 1, 1′, 4′ sînt situate pe o dreaptă.

Între cele două inele ale bifenilului poate exista, conform teoriei, o conjugare, redată prin structuri limită de felul:



În afară de structuri de tipul I, în care fiecare din cele două inele posedă conjugare aromatică normală, independentă, mai sînt posibile şi structuri de tipul II şi III, în care deplasarea de electroni are loc între cele două inele benzenice. Conjugarea aceasta este însă slabă, după cum reiese din faptul că energia de conjugare, de 74 kcal/mol, este numai puţin mai mare decît dublul energiei de conjugare a benzenului. Distanţa C—C dintre inelele benzenice este 1,48 Å, egală cu a legăturii C—C din butadienă.

Conjugarea dintre inelele bifenilului este slabă din două cauze, una de natură electronică (structurile cu sarcini despărţite, ca II şi III, contribuie puţin la repartiţia electronilor în molecule în starea fundamentală), alta de natură sterică. Într-adevăr, cele două inele benzenice ale

bifenilului pot suferi mişcări de rotaţie în jurul legăturii 1—1'. Cînd cele două inele sînt situate în acelaşi plan, atomii de hidrogen din poziţiile 2,2', precum şi cei din 6,6', se află la 1,8 Å unul de altul, adică la o distanţă puţin mai mică decît cea corespunzînd sumei razelor van der Waals ale atomilor de hidrogen (2,0—2,4 Å). Din cauza respingerii dintre atomii de hidrogen, inelele benzenice ale bifenilului sînt răsucite unul faţă de celălalt. Structurile II şi III presupun coplanaritatea celor două inele benzenice. Conjugarea este deci maximă cînd inelele sînt coplanare; ea este nulă, cînd planurile lor formează un unghi diedru de 90° („inhibiţie sterică a conjugării"). Conjugarea conform structurilor II şi III stabilizează moleculele. În consecinţă, moleculele adoptă conformaţia cu unghiul diedru cel mai mic posibil, compatibil cu razele van der Waals ale substituenţilor din poziţiile 2,2'.

Studiile cristalografice cu raze X arată că în cristalul de bifenil inelele sînt coplanare. Forţele de reţea sînt deci suficiente pentru a învinge respingerile atomilor de hidrogen din poziţiile *orto*. În schimb la bifenil în stare gazoasă, planurile celor două inele formează un unghi diedru de 45° (O. Bastiansen; metoda difracţiei electronilor). La 2,2'-difluor-, 2,2'-diclor-, 2,2'-dibrom- şi 2,2'-diiodbifenil, aceste unghiuri sînt de 60°, 72°, 75° şi 79°; la 2,2'-dinitro- şi 2,2'-dicarboxibifenil, unghiurile diedre dintre inele sînt de 90°. Prin măsurători de momente electrice s-a stabilit că în compuşii de felul 2,2'-dihalogeno-bifenilului, inelele sînt astfel înclinate reciproc în poziţiile lor de echilibru, încît cei doi atomi de halogen sînt situaţi de aceeaşi parte (şi nu de partea opusă) a inelelor. Acest fapt se atribuie unor forţe de atracţie van der Waals între cei doi atomi de halogen.

Spectrul în ultraviolet al bifenilului oferă informaţii importante cu privire la conjugarea dintre inele. În acest spectru apare o bandă de absorbţie puternică, cu maxim la 249 mμ (şi coeficientul de extincţie $\varepsilon = 15\,000$). Aceasta este datorită unei stări excitate a moleculei la care contribuie, în proporţie mai mare decît în starea fundamentală, conjugarea reprezentată prin structurile II şi III. Introducerea chiar numai a unei singure grupe metil în poziţia 2 deplasează maximul la 237 mμ (micşorînd şi coeficientul de extincţie la 10 500). Dacă se introduce o a doua grupă metil, în poziţia 2', deşi molecula nu este scindabilă în enantiomeri, banda de absorbţie caracteristică a bifenilului dispare, iar spectrul de absorbţie devine asemănător cu al *o*-xilenului (adică fiecare inel benzenic absoarbe independent; conjugarea dispare).

S-a arătat în alt loc că prin introducerea de substituenţi voluminoşi în poziţiile 2 şi 2' ale bifenilului, rotaţia liberă a inelelor în jurul axei comune este împiedicată, ceea ce dă naştere unei izomerii sterice, numită izomerie atropică (p. 37). Cînd substituenţii nu sînt atît de voluminoşi încît să împiedice complet rotaţia, aceasta poate avea loc la moleculele mai bogate în energie. Substanţele de acest fel pot fi scindate în enantiomeri, dar se racemizează după cîtva timp. Un asemenea compus este scindabil în enantiomeri numai atunci cînd bariera de energie dintre cei doi enantiomeri (egală cu energia de activare a reacţiei de racemizare) este mai mare decît cca. 20 kcal/mol. Astfel la 1,1'-binaftil (p. 368), energia de activare a racemizării este de 22,5 kcal/mol, iar timpul de înjumătăţire este de 13 min (la 50°).

Caracterul chimic al bifenilului este aromatic. În reacţiile de substituţie electrofilă, ca nitrarea, clorurarea, sulfonarea, substituentul intră în poziţia 4 şi, într-o mult mai mică proporţie, în poziţia 2. Bifenilul se comportă deci ca un derivat al benzenului cu un substituent de ordinul I (grupa fenil), care orientează substituţia în poziţia *orto-para*. La introducerea unui al doilea substituent, poziţia ocupată de acesta depinde de natura primului substituent. Dacă acesta este o grupă NO_2, SO_3H sau halogen, care dezactivează nucleul benzenic de care sînt legaţi, atunci substituentul al doilea intră în nucleul neocupat, de preferinţă, în poziţia 4 şi, într-o proporţie mai mică, în poziţia 2. De ex. prin nitrare energică se obţine 4,4'-dinitrobifenil. Dacă primul substituent este OH, al doilea substituent (de ex. NO_2) intră în acelaşi inel, în poziţia 3.

Datorită extraordinarei sale rezistenţe la temperatură ridicată, bifenilul se utilizează ca lichid transportor de căldură, pentru încălzirea aparatelor în industria chimică (de obicei amestecat cu difenil-eter). Unii derivaţi ai bifenilului sînt intermediari importanţi în sinteza coloranţilor (v. „Benzidina").

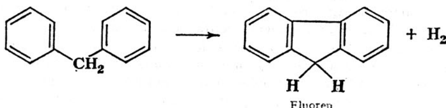
Prin sinteză au fost obţinuţi compuşi cu mai multe inele benzenice legate în poziţia *para*. Marea lor rezistenţă termică se poate vedea din punctele de topire şi de fierbere ridicate:

	p.t.	p.f.
Terfenilul $C_6H_5C_6H_4C_6H_5$	209°	cca. 400°
Quaterfenilul $C_6H_5(C_6H_4)_2C_6H_5$	317	subl.
Quinquifenilul $C_6H_5(C_6H_4)_3C_6H_5$	389	—
Sexifenilul $C_6H_5(C_6H_4)_4C_6H_5$	475	—

Se cunosc şi compuşi similari în care inelele sînt legate în poziţiile *meta* sau *orto*.

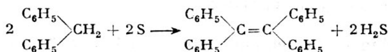
Fenil-metanii. Calea cea mai bună pentru prepararea difenilmetanului, a trifenilmetanului şi a multor derivaţi de ai lor este reacţia Friedel-Crafts.

Difenilmetanul, $C_6H_5CH_2C_6H_5$, formează cristale frumoase cu p. t. 27°, p. f. 262° şi cu un miros plăcut de flori de portocal. Supus unei temperaturi înalte, de ex. condus în stare de vapori prin tuburi încălzite la roşu, difenilmetanul trece în fluoren:



Fluoren

Încălzind difenilmetanul cu sulf la cca. 200°, dehidrogenarea ia un curs diferit şi se formează tetrafeniletenă:



$$2\,(C_6H_5)_2CH_2 + 2\,S \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 + 2\,H_2S$$

Prin oxidarea difenilmetanului cu permanganat de potasiu şi cu alţi oxidanţi se formează benzofenonă, $(C_6H_5)_2CO$. Oxidarea atacă deci grupa CH_2, care se comportă ca o catenă laterală în derivaţii monociclici.

Trifenilmetanul, $(C_6H_5)_3CH$, formează cristale incolore cu p. t. 92,5°. Din benzen cristalizează cu o moleculă de benzen de cristalizare, pe care-l pierde la încălzire. Din cauza influenţei grupelor fenil, atomul de hidrogen metanic se bucură de o reactivitate deosebit de mare. El se oxidează uşor trecînd în alcoolul respectiv, trifenilcarbinolul, $(C_6H_5)_3COH$; se clorurează şi se bromurează dînd trifenilclormetanul şi trifenilbrommetanul.

Trifenilmetanul se obține printr-o reacție Friedel-Crafts (v. p. 330), sau prin condensarea difenilmetanolului cu benzen, sub acțiunea acidului sulfuric:

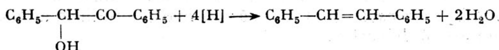
$$(C_6H_5)_2CHOH + C_6H_6 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH{-}C_6H_5 + H_2O$$

Trifenilmetanul este substanța de bază a unei importante clase de coloranți.

Derivații difeniletanului simetric. *Difeniletanul simetric* sau *dibenzilul*, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$, se obține cel mai bine printr-o reacție Friedel-Crafts; cristale incolore cu p. t. 52°; p. f. 285°.

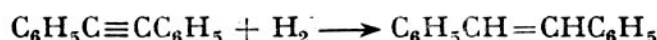
Difeniletena simetrică sau *stilbenul*, $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$, apare în două forme izomere geometrice: izomerul *trans*, solid (p. t. 124°; p. f. 306°) și izomerul *cis*, lichid (p. t. 5°).

Stilbenul obișnuit, *trans*, se obține cel mai ușor prin reducerea benzoinei cu zinc amalgamat:



$$C_6H_5{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CO{-}C_6H_5 + 4[H] \longrightarrow C_6H_5{-}CH{=}CH{-}C_6H_5 + 2H_2O$$

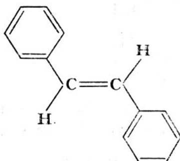
Izomerul *cis* sau *izostilbenul* se formează prin hidrogenarea catalitică parțială a tolanului:

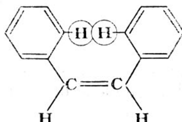


$$C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$$

Stilbenul este forma stabilă, săracă în energie. Izostilbenul tinde să se transforme în stilben, de ex. prin încălzire la 170° sau sub influența unor catalizatori (v. vol. II, „Stereochimia II"). Dimpotrivă, stilbenul nu se poate transforma în izostilben decît prin absorbție de energie sub formă de lumină ultravioletă.

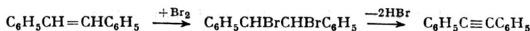
Căldura de hidrogenare a izostilbenului este cu 5,7 kcal/mol mai mare decît a stilbenului. Această diferență mare în comparație cu a altor alchene izomere *cis-trans* (de ex. 1,0 kcal/mol la 2-butene; v. p. 137) este datorită unui efect steric. În timp ce molecula izomerului *trans* este plană, în izomerul *cis* cele două inele benzenice sînt rotite față de planul dublei legături din cauza interferenței atomilor de hidrogen din pozițiile *orto*. În consecință, în izostilben, conjugarea între inelele benzenice și dubla legătură este împiedicată steric, molecula este destabilizată cu energia acestei conjugări. Efectul acesta se recunoaște și în spectrul în ultraviolet.





Stilbenul reacționează normal cu reactivii dublei legături, dar unele reacții de adiție decurg cu viteze mici. Nu se polimerizează decît greu.

Difenilacetilena (tolanul) se obţine prin metoda generală de introducere a triplei legături (p. 284), pornindu-se de la stilben:



$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 \xrightarrow{+Br_2} C_6H_5CHBrCHBrC_6H_5 \xrightarrow{-2HBr} C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$$

Tolanul se poate prepara şi din dihidrazona benzilului (v. reacţiile, p. 617). Formează cristale incolore cu p. t. 60,9°; p. f. 300°.

VIII. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CONDENSATE

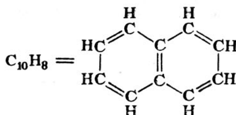
O clasă vastă şi importantă de hidrocarburi, numite *hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate*, conţin două sau mai multe inele aromatice unite prin cîte doi atomi de carbon comuni.

1. NAFTALINA

Cea mai simplă hidrocarbură din această serie, naftalina, $C_{10}H_8$, cristalizează în foiţe incolore cu p. t. 80,3° şi p. f. 218°. Sublimă cu mult înainte de punctul de fierbere şi se evaporă repede chiar la temperatura obişnuită. În apă este insolubilă; se dizolvă uşor în dizolvanţii organici.

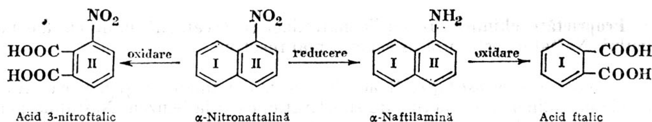
Problema structurii naftalinei are, ca şi a benzenului, două aspecte: unul priveşte scheletul, adică felul cum sînt legaţi atomii de carbon şi de hidrogen, celălalt se referă la natura şi poziţia dublelor legături.

Scheletul naftalinei este compus din două inele benzenice, condensate prin două valenţe *orto* ale unuia din ele. Cei opt atomi de hidrogen sînt legaţi de opt atomi de carbon, iar doi atomi de carbon nu poartă hidrogen:



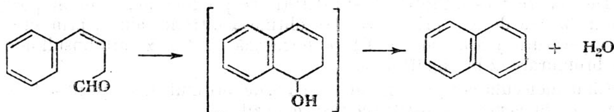
Dovada principală a acestei formulări este reacţia de oxidare parţială, care rupe unul din inele şi duce la acidul ftalic (C. Graebe, 1866):

În acidul ftalic se regăseşte unul din nucleele benzenice ale naftalinei. Cel de-al doilea nucleu a fost pus în evidenţă prin oxidarea unui derivat al naftalinei, α-nitronaftalina. Grupa nitro este un substituent de ordinul II; ea micşorează reactivitatea nucleului în care se află. Oxidarea atacă în consecinţă nucleul nesubstituit şi se obţine acidul 3-nitroftalic. Prin reducerea nitronaftalinei se obţine α-naftilamina. Acest compus conţine grupa NH_2, care fiind un substituent de ordinul I, măreşte reactivitatea nucleului în care se află. Din α-naftilamină se obţine prin oxidare acidul ftalic:



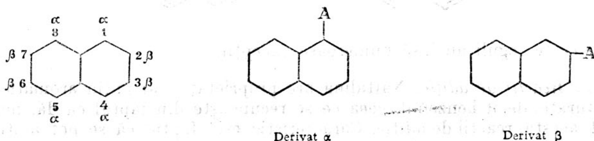
Acid 3-nitroftalic α-Nitronaftalină α-Naftilamină Acid ftalic

Formula de mai sus a scheletului naftalinei a fost confirmată prin numeroase sinteze. Una din ele porneşte de la o aldehidă, care elimină apă prin tratare cu acizi tari, ciclizîndu-se:



Molecula naftalinei conţine cinci duble legături, ceea ce rezultă din faptul că prin hidrogenare se obţine o hidrocarbură *saturată*, decahidronaftalină, $C_{10}H_{18}$, care conţine în moleculă zece atomi de hidrogen mai mult decît naftalina, $C_{10}H_8$. Despre repartizarea dublelor legături, sau mai exact a electronilor π, în nucleul naftalinei v. p. 352; în cele ce urmează se va utiliza, pentru descrierea reacţiilor naftalinei, formula clasică de mai sus (propusă de E. Erlenmeyer, 1866).

Numărul izomerilor la derivaţii substituiţi. Din formula naftalinei rezultă că nu toate grupele CH ale acestei hidrocarburi sînt echivalente între ele, ca ale benzenului: sînt echivalente, pe de o parte, cele patru grupe din poziţiile 1, 4, 5 şi 8, numite poziţiile α, şi, pe de altă parte, cele patru grupe din poziţiile 2, 3, 6 şi 7, numite poziţiile β. În consecinţă pot exista doi derivaţi monosubstituiţi izomeri:



Derivat α Derivat β

Atomii de carbon comuni celor două cicluri nu poartă hidrogen şi deci nu pot lua parte la reacţii de substituţie. De aceea nu sînt numerotaţi în formulă. În derivaţii hidrogenaţi ai naftalinei, în care şi aceşti atomi pot fi substituiţi, ei se numesc poziţiile 9 şi 10.

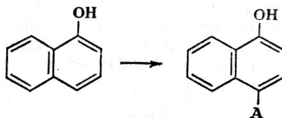
În ceea ce priveşte derivaţii disubstituiţi sînt posibili 10 izomeri, cînd substituenţii sînt identici, şi 14, cînd sînt diferiţi. Poziţiile 1,2 şi 2,3, deşi ambele *orto*, nu sînt echivalente. Poziţia 1,8 se numeşte *peri*. Numărul izomerilor de poziţie, la derivaţii naftalinei, este deci mult mai mare decît la derivaţii benzenului.

Proprietăţi chimice. Reacţiile naftalinei se aseamănă mult cu ale benzenului. Naftalina este însă în general mai reactivă.

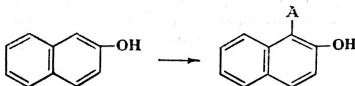
1. *Reacţii de substituţie.* Reacţiile cele mai numeroase şi mai caracteristice ale naftalinei sînt reacţiile de substituţie, ca şi la benzen. Naftalina poate fi clorurată sau bromurată, nitrată, sulfonată, alchilată etc. şi dă astfel naştere unui număr mare de derivaţi importanţi din punct de vedere ştiinţific şi tehnic. Aceşti derivaţi vor fi descrişi în capitolele care tratează despre funcţiunile respective.

De remarcat este faptul că substituţia se produce mai uşor în poziţia α decît în β. Aşa de ex., prin nitrare se obţine α-nitronaftalina; prin sulfonare la temperatură joasă (sub 100°) se formează acidul α-naftalinsulfonic, iar prin bromurare α-bromnaftalina.

Cînd molecula conţine un substituent de ordinul I, în poziţia 1, acesta orientează în general substituţia înspre poziţia 4:



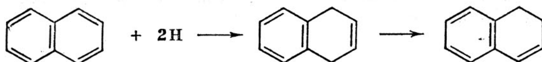
Acelaşi substituent, cînd se află în poziţia 2, orientează de cele mai multe ori substituţia înspre poziţia 1, învecinată:



Aceste reguli au însă numeroase excepţii.

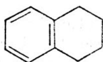
2. *Reacţii de adiţie.* Naftalina are proprietăţi mai puţin aromatice, mai nesaturate, decît benzenul, ceea ce se recunoaşte din faptul că dă, mai uşor decît acesta, reacţii de adiţie. Caracteristic este faptul că se pot adiţiona la

naftalină, relativ ușor, doi atomi de hidrogen (ceea ce reușește și la benzen, în condiții drastice; v. p. 306). Astfel, prin tratarea naftalinei, în soluție alcoolică, cu sodiu, se obține 1,4-dihidronaftalina:



1,4-Dihidronaftalina se transformă, prin încălzire cu etoxid de sodiu, în 1,2-dihidronaftalină, care este deci cel mai stabil dintre cei doi izomeri.

Prin tratare energică cu sodiu și alcool, se pot adiționa patru atomi de hidrogen la unul din nucleele naftalinei și se obține tetrahidronaftalina sau



Tetralină

tetralina, $C_{10}H_{12}$. Mai ușor se obține tetralina prin hidrogenare catalitică în fază lichidă, sub presiune de hidrogen, cu catalizator de nichel. Aceasta este și metoda industrială de preparare. Tetralina este un lichid cu p. f. 206°. La fel, dar mai încet, se obține și decahidronaftalina sau *decalina*, $C_{10}H_{18}$, sub forma amestecului celor doi stereoizomeri (p. 243).

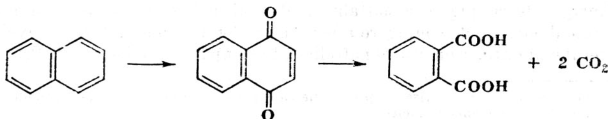
Caracterul chimic al tetralinei este acela al unei hidrocarburi benzenice cu catenă laterală saturată. Inelul aromatic se substituie normal; cel saturat se bromurează, oxidează etc. în pozițiile adiacente nucleului aromatic.

Naftalina adiționează clor la rece și la lumină, în absența catalizatorilor de halogenare, dînd 1,4-diclor-1,4-dihidronaftalină și 1,2,3,4-tetraclor-1,2,3,4-tetrahidronaftalină (în prezență de catalizatori sau la cald se formează produși de substituție). Produșii de adiție elimină ușor HCl la slabă încălzire și dau, ca produși principali, 1-clor-, respectiv 1,4-diclornaftalina.

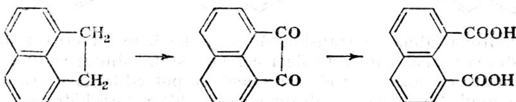
Cu ozon reacționează numai unul din inelele naftalinei, la ambele duble legături, formîndu-se, după prelucrarea obișnuită, aldehidă ftalică și glioxal.

Despre reacția de adiție a sodiului metalic la naftalină (transfer de doi electroni), care are loc în pozițiile 1,4, v. „Compușii organici ai metalelor alcaline".

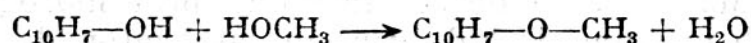
3. *Oxidarea naftalinei* se face mai ușor decît a benzenului și duce, după cum s-a spus, la acidul ftalic. Intermediar se formează α-naftochinona care, în anumite condiții, poate fi izolată:



În omologii naftalinei însă, ca și în ai benzenului, se oxidează catena laterală, lăsînd nucleul aromatic neatins. Ca exemplu menționăm oxidarea unei hidrocarburi triciclice, *acenaftenul*, care duce întîi la o dicetonă, *acenaften-chinona*, și apoi prin continuarea oxidării la acidul *peri*-naftalin-dicarboxilic sau *acidul naftalic:*

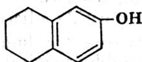


4. Caracterul mai puțin aromatic al naftalinei, în comparație cu al benzenului, se manifestă și în unele reacții ale derivaților ei. Astfel, naftolii se pot transforma în eteri, prin fierbere cu un alcool, în prezență de acid clorhidric (catalizator):



$$C_{10}H_7—OH + HOCH_3 \longrightarrow C_{10}H_7—O—CH_3 + H_2O$$

Această reacție se întîlnește și la alcoolii alifatici, nu însă la fenol, C_6H_5OH. Dacă însă se hidrogenează unul din cele două nuclee ale naftalinei, celălalt



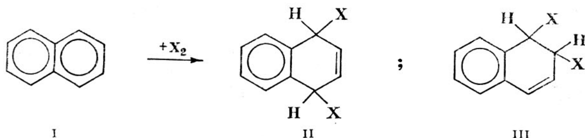
dobîndește caracter aromatic de același tip cu al derivaților benzenului. Astfel, tetrahidronaftolul, cu formula de mai sus, nu poate fi eterificat prin combinare directă cu un alcool. Naftilaminele au, de asemenea, proprietăți intermediare între proprietățile aminelor pur aromatice, ca anilina, și cele alifatice (Bamberger).

Structura și reactivitatea naftalinei. 1. Molecula naftalinei posedă zece electroni π. Toate proprietățile naftalinei arată că aceștia sînt repartizați simetric între cele două inele ale moleculei.[1] Prin urmare starea aromatică a naftalinei este determinată de un „decet" aromatic, conform regulii lui Hückel (pentru $n = 2$; v. p. 312).

Energia de conjugare a naftalinei, 61 kcal/mol, este sensibil mai mică decît dublul energiei de conjugare a benzenului (36 kcal/mol). Aceasta explică caracterul mai puțin aromatic al naftalinei, în comparație cu benzenul. Printr-o

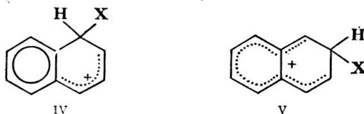
[1] Formula cu cercuri înscrise, I, presupune că o pereche de electroni π este comună sextetelor aromatice ale ambelor nuclee.

reacție de adiție, se desființează starea aromatică numai în unul din inele, celălalt inel dobîndind un sextet de electroni π. De aceea, în trecerea de la I la II, consumul de energie este numai de 61 — 36 = 25 kcal/mol (față de 33 kcal/mol la benzen, v. p. 309). La trecerea de la I la III consumul de energie este chiar puțin mai mic, din cauza conjugării dintre inelul benzenic și dubla legătură (la stiren energia de conjugare este de cca. 1 kcal/mol).



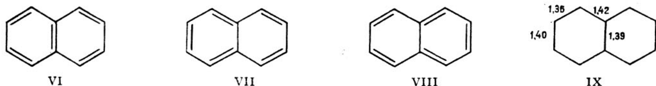
În concordanță cu acestea, hidrogenarea primei duble legături a naftalinei nu numai că nu este endotermă, ca la benzen, dar este chiar exotermă cu cîteva kcal/mol.

2. Reactivitatea mai mare a pozițiilor α ale naftalinei în reacțiile de substituție se explică în mod similar. Dacă se admite formarea unor complecși intermediari IV și V, analogi cu aceia ai benzenului (p. 336), este ușor de văzut că IV conține un nucleu benzenic adevărat și de aceea este mai stabil decît V, care posedă o structură *orto*-chinoidă:



Experiența arată, într-adevăr (la reacțiile de substituție ce pot fi efectuate în ambele poziții), că energia de activare la substituția poziției β este cu 3—4 kcal/mol mai mare decît la substituția poziției α.

3. Prin cuplarea, doi cîte doi, a celor zece electroni π ai naftalinei (conform regulilor metodei legăturilor de valență, p. 77), rezultă 42 structuri limită. Dintre acestea numai trei (VI, VII și VIII) sînt analoage structurilor Kekulé și sînt singurele pe care le vom lua în considerație aici.



În două din aceste structuri limită, legăturile α-β sînt duble. Este deci de așteptat ca aceste legături să aibă un caracter de dublă legătură mai pronunțat decît celelalte legături din moleculă (v. p. 87). Atît comportarea chimică (adiția ozonului și a esterului diazoacetic se fac în pozițiile α-β) cît și măsurătorile fizice confirmă această prevedere a teoriei. Analiza cristalo-

grafică cu raze X a cristalelor de naftalină (J. M. Robertson) a arătat că molecula este plană, iar legăturile din inel, deși toate în limitele distanțelor aromatice, sînt inegale, cele mai scurte fiind legăturile α-β (v. distanțele interatomice, în Å, în formula IX).

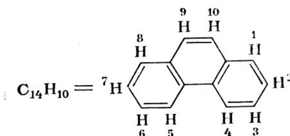
Derivați mai importanți. Primul termen al seriei, naftalina, este și cel mai important. Sursa aproape unică din care se procură sînt gudroanele cărbunilor de pămînt, în care naftalina este conținută în proporție mare, de 6—8%. Omologii naftalinei, care se întîlnesc și ei în abundență în gudroane, nu au găsit întrebuințări pînă azi.

Naftalina este materia primă la fabricarea acidului ftalic, a naftolilor, a naftilaminelor și a multor altor derivați, printre care se numără coloranți prețioși. Tetralina și decalina servesc ca dizolvanți.

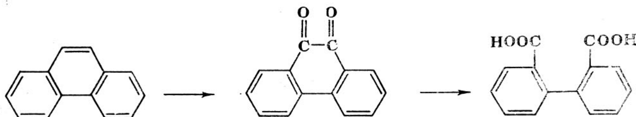
2. FENANTRENUL

Fenantrenul, $C_{14}H_{10}$, este o hidrocarbură solidă, incoloră, cristalizată în plăci, cu p. t. 100° și p. f. 340°. El se izolează din gudroanele cărbunilor de pămînt, și anume din uleiul de antracen (p. 326) în care se găsește amestecat cu această hidrocarbură din urmă (R. Fittig; C. Glaser, 1872). În soluție arată o slabă fluorescență albastră.

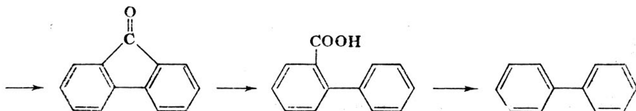
Molecula fenantrenului conține trei nuclee benzenice condensate în modul următor:



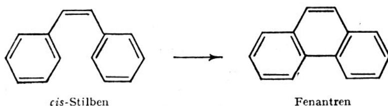
Dovezile pentru acest schelet decurg din reacții de degradare și din sinteze. Prin oxidare cu acid cromic, fenantrenul trece în *fenantren-chinonă*; prin oxidare în continuare cu apă oxigenată se obține *acidul o,o'-bifenildicarboxilic* sau *acidul difenic*:



Structura acidului difenic a fost stabilită, între altele, prin distilarea sării lui de calciu, reacție care duce la o cetonă a fluorenului, *fluorenona*. Aceasta dă prin oxidare *acidul bifenil-carboxilic*, care prin decarboxilare trece în bifenil:

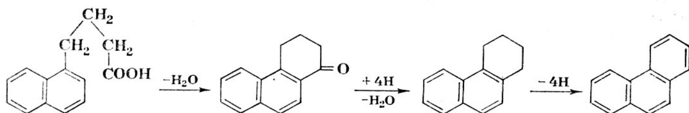


Reacțiile acestea arată că în fenantren există două inele benzenice legate între ele ca în bifenil. Nucleul fenantrenic conține, pe de altă parte, și scheletul stilbenului. La trecerea acestei hidrocarburi printr-un tub încălzit la 500° se formează fenantren. În cursul acestei reacții stilbenul (*trans*) suferă izomerizare în izomerul *cis* (Zelinski, 1929). *cis*-Stilbenul se transformă în fenantren și sub acțiunea luminii ultraviolete, de lungime de undă mai mică decît 313 mμ (Malory, 1962):



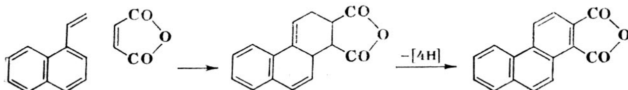
Fenantrenul se mai formează, în mici cantități, prin piroliza multor altor substanțe (componentă a gudroanelor).

Sinteze. Acidul naftalinbutiric trece, prin tratare cu acid sulfuric de 85%, în 1-ceto-1,2,3,4-tetrahidrofenantren. Prin reducerea acestei cetone cu zinc amalgamat și acid clorhidric (metoda Clemmensen, p. 232) se obține tetrahidrofenantrenul. Această hidrocarbură se dehidrogenează ușor, prin metodele arătate la p. 328, de ex. cu seleniu, și dă fenantrenul:



Se poate închide inelul fenantrenic, printr-o sinteză dien, pornind de la 1-vinilnaftalină și anhidridă maleică. Se obține întîi un derivat al tetra-

hidrofenantrenului care trece, prin dehidrogenare, în anhidrida acidului 1,2-fenantren-dicarboxilic:



Sinteza clasică a fenantrenului, după Pschorr, va fi descrisă în alt loc (p. 604).

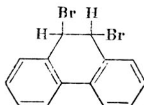
Proprietăţi chimice. Fenantrenul are caracter aromatic, asemănîndu-se mult cu naftalina; este însă mai nesaturat decît aceasta (dă mai uşor reacţii de adiţie).

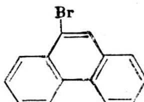
1. *Reacţii de substituţie.* Pot exista cinci derivaţi monosubstituiţi ai fenantrenului (cu substituentul în poziţiile 1, 2, 3, 4 sau 9) şi 25 derivaţi disubstituiţi (cu doi substituenţi identici). Din cauza acestui număr mare de izomeri posibili, reacţiile de substituţie duc de obicei la amestecuri greu de separat şi, de aceea, sînt de puţin folos practic.

Prin bromurare se obţine 9-bromfenantren (v. mai departe). Prin nitrare cu nitrat de acetil (acid azotic dizolvat în anhidridă acetică) se obţine un amestec de mononitro-derivaţi în proporţia: 9-nitro- (36%), 1-nitro-(26%), 3-nitro- (22%), alături de izomerii 2-nitro- şi 4-nitro-, în proporţie mai mică. Prin sulfonare se obţine un amestec de acizi 2-, 3- şi 9-sulfonici, pe lîngă puţin izomer 1. După cum se vede, poziţia 9 este, într-o oarecare măsură, poziţia preferată a substituţiei (la sulfonare au loc probabil şi izomerizări, v. p. 531).

2. *Reacţii de adiţie. a.* Poziţia 9,10 este cea mai reactivă în reacţiile de adiţie. Ozonul şi esterul diazoacetic reacţionează exclusiv în această poziţie. Oxidarea, după cum s-a arătat mai sus, atacă de asemenea poziţia 9,10.

b. Reacţia cu bromul. Bromul dă cu fenantrenul un produs de adiţie (I), relativ stabil. Conservat cîteva zile, mai repede încă la încălzire, acesta elimină HBr şi dă 9-bromfenantrenul (II). (Clorul reacţionează la fel.) S-a crezut, de aceea, că compusul I este intermediarul normal al substituţiei aromatice, în sensul teoriei clasice (v. p. 334). Cercetarea sistematică a arătat, mai tîrziu, inexactitatea acestei ipoteze.

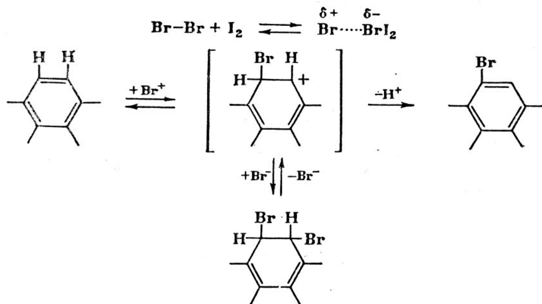




II

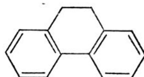
Adiţia bromului la fenantren foarte pur şi uscat, în soluţie de tetraclorură de carbon, la 25°, are loc (fără degajare de HBr) în curs de cîteva zile şi este o reacţie reversibilă (s-a măsurat constanta de echilibru şi viteza de reacţie). Reacţia este accelerată de lumină şi oprită de difenilamină şi de alţi inhibitori. Fără îndoială că, în aceste condiţii, adiţia bromului la fenantren are un mecanism homolitic, prin atomi şi radicali liberi, analog adiţiei clorului la benzen (p. 421).

Dacă în aceeaşi soluţie de fenantren şi brom, în CCl_4, se adaugă catalizatori, în cantităţi mici, ca $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$ sau I_2, reacţia ia un curs diferit: se degajă repede HBr (în 1—2 ore) şi se formează produsul de substituţie II. S-a putut dovedi că II nu provine din I prin eliminare de HBr, căci lăsînd să stea I pur, cu iod, în soluţie de tetraclorură de carbon, nu se degajă HBr. *Produsul de adiţie I nu este un intermediar în formarea produsului de substituţie II.* Formarea produsului II din fenantren, brom şi urme de iod decurge deci pe altă cale. Cea mai plauzibilă este o cale ionică, în care iodul polarizează molecula de brom, în modul cunoscut:

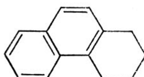


S-a putut dovedi, de asemenea, că intermediarul ionic de mai sus este în echilibru cu I, printr-o reacţie ionică catalizată de I_2, însă numai în prezenţă de Br_2 (funcţionînd ca furnizor de ioni Br^-). Aceasta dovedeşte că adiţia (ionică) a bromului la dubla legătură 9,10 a fenantrenului şi substituţia poziţiei 9 decurg prin acelaşi intermediar cationic, în concordanţă cu mecanismele binecunoscute, stabilite şi pe alte căi (p. 334 şi 421) (C. C. Price, 1936, 1946).

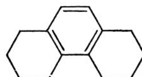
3. *Hidrogenarea fenantrenului.* Prin reducerea fenantrenului cu sodiu şi alcool amilic se formează 9,10-dihidrofenantren (I), alături de 1,2,3,4-tetrahidrofenantren (II). Acelaşi amestec se obţine şi prin hidrogenarea catalitică. Compusul II, fiind un derivat de naftalină, formează un picrat greu solubil (v. vol. II) şi poate fi astfel separat de I. Continuarea hidrogenării duce la un octahidrofenantren (III). Produsul hidrogenării totale este perhidrofenantrenul, $C_{14}H_{24}$.



9,10-Dihidrofenantren (I)

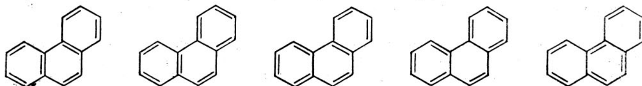


1,2,3,4-Tetrahidrofenantren (II)



1,2,3,4,5,6,7,8-Octahidrofenantren (III)

Structura fenantrenului. Din cele cinci structuri limită ale fenantrenului, patru au o dublă legătură în poziţia 9,10. Se explică astfel caracterul de dublă legătură foarte pronunţat al legăturii 9,10.



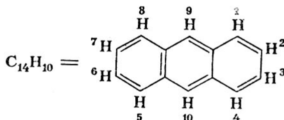
Energia de conjugare a fenantrenului este de 99 kcal/mol. Saturarea dublei legături 9,10 duce la compuşi ce conţin două sextete aromatice. Pierderea de energie de conjugare este deci: 99 — (2 × 36) = 27 kcal/mol. Dacă adiţia s-ar produce la unul din inelele laterale, ar lua naştere un compus cu nucleu naftalinic, iar pierderea de energie de conjugare ar fi de 99 — 61 = = 38 kcal/mol. Reacţiile la dubla legătură 9,10 necesită deci un consum de energie mai mic decît reacţiile la inelele laterale.

Derivaţi mai importanţi. Fenantrenul nu are întrebuinţări practice şi nici derivaţii săi obţinuţi prin sinteză. În schimb se întîlnesc în natură numeroşi compuşi ale căror molecule conţin un nucleu fenantrenic, fie ca atare, purtînd catene laterale, fie condensat cu alte sisteme ciclice, de ex. cu inelul ciclopentanic. Principalele clase de produşi naturali conţinînd un nucleu fenantrenic sînt: *acizii din răşini* cum este *acidul abietic* din colofoniu, *sterolii*, *hormonii sexuali*, *toxicele cardiace*, *saponinele* şi alcaloizii din clasa *morfinei* (v. vol. II).

3. ANTRACENUL

Antracenul a fost descoperit de Dumas şi Laurent, în 1832, în gudroanele cărbunilor de pămînt. Graebe şi Liebermann (1868) au obţinut apoi antracen prin distilarea cu praf de zinc a importantului colorant vegetal, alizarina (v. vol. II).

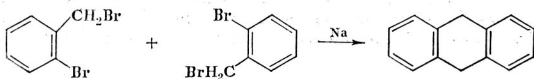
Antracenul se găseşte în fracţiunea a patra a gudroanelor cărbunilor de pămînt (uleiul de antracen), din care cristalizează împreună cu fenantrenul şi carbazolul. Acesta din urmă formează, prin topire cu hidroxid de sodiu, un compus sodat (v. vol. II). Separarea celor două hidrocarburi şi purificarea se face prin recristalizări repetate din dizolvanţi organici, în care antracenul este mai greu solubil decît fenantrenul. Desăvîrşirea purificării se realizează prin sublimare. Antracenul, $C_{14}H_{10}$, cristalizează în foiţe incolore, cu fluorescenţă violetă care se menţine şi în soluţie sau în stare topită; p.t. 216,6°, p.f. 341°.



Scheletul antracenului se deosebeşte de al fenantrenului, izomer cu el, prin modul cum sînt legate între ele inelele benzenice. În antracen linia care uneşte centrele celor trei inele este o dreaptă („condensare liniară"), în fenantren ea formează un unghi („condensare angulară").

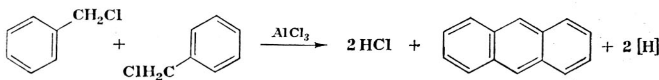
Poziţiile 1, 4, 5 şi 8 se numesc şi poziţiile α, poziţiile 2, 3, 6 şi 7 sînt poziţiile β, iar 9 şi 10 sînt „poziţiile mezo". Vor exista deci trei derivaţi monosubstituiţi ai antracenului, cu substituentul în α, în β sau în *mezo*.

Sinteze. Structura scheletului decurge dintr-o serie de sinteze. Printr-o aplicare a sintezei Wurtz-Fittig, anume prin acţiunea sodiului metalic asupra *o*-brombromurii de benzil, se obţine 9,10-dihidroantracenul:

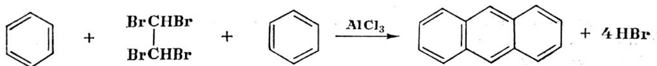


Dihidroantracenul se dehidrogenează uşor, de ex. prin tratare cu negru de paladiu la rece, şi dă antracen.

Antracen şi derivaţi alchilaţi de ai săi se obţin, cu randamente mici şi alături de alţi compuşi, în unele variante ale reacţiei Friedel-Crafts, de ex. la tratarea clorurii de benzil cu clorură de aluminiu. Intermediar se formează şi aici dihidroantracen, care însă nu poate fi izolat fiindcă pierde imediat, sub acţiunea clorurii de aluminiu, doi atomi de hidrogen, trecînd în antracen:

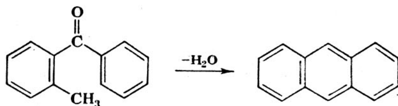


În mod similar se formează, din clorură de feniletil, $C_6H_5CHClCH_3$, 9,10-dimetilantracen, alături de alţi compuşi, în mare parte nedefiniţi. De asemenea se obţin, cu randamente mici, antracen şi derivaţi ai lui, la condensarea benzenului cu tri-, tetra-, pentaclor- şi brom-etanii, în prezenţa clorurii de aluminiu (R. Anschütz, 1883):



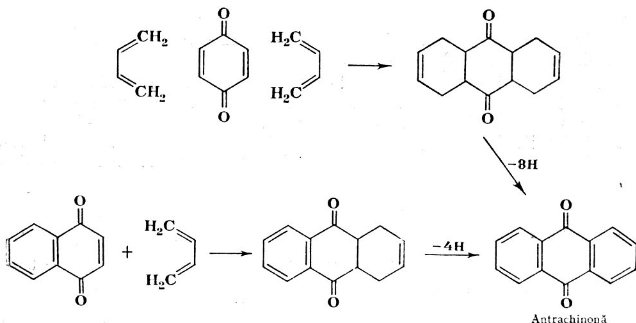
Antracenul se formează în reacţiile de piroliză ale multor compuşi organici. În modul acesta ia naştere antracenul în gudroanele cărbunilor de pămînt.

Prin încălzirea la fierbere, mai multă vreme, a cetonelor aromatice *orto*-metilate se obțin derivați de antracen (Elbs, 1886), de ex.:



Sinteza lui Elbs a fost mult utilizată pentru prepararea omologilor antracenului și a unor hidrocarburi aromatice policondensate superioare.

O sinteză clară a unui derivat al antracenului, și anume a *antrachinonei*, se poate realiza după schema dien, prin adiția butadienei la chinonă sau la naftochinonă. Produsul intermediar obținut trece prin dehidrogenare în antrachinonă:



Antrachinonă

Antrachinona se poate transforma în antracen prin hidrogenare energică, de ex. prin *metoda clasică a distilării cu praf de zinc*. Prin această reacție, care se aplică pentru stabilirea structurii și în alte cazuri asemănătoare, se elimină atomii de oxigen din moleculă și se obține hidrocarbura de bază.

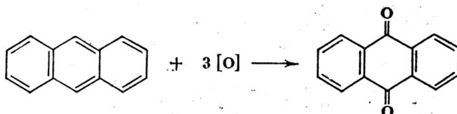
Proprietăți chimice. Comportarea chimică a antracenului este mult diferită de a fenantrenului și a naftalinei. Deși caracterul chimic general este cel aromatic, se produc ușor reacții de adiție, unele fără analogie în seria fenantrenului și a naftalinei. Pozițiile 9,10 (*mezo*) sînt cu mult cele mai reactive din moleculă; majoritatea reacțiilor se petrec la aceste poziții.

1. Antracenul se hidrogenează deosebit de ușor cu hidrogen în stare născîndă (sodiu și alcool sau amalgam de sodiu și alcool diluat) **dînd**

9,10-*dihidroantracenul* (v. formula mai sus). Această substanță stabilă formează cristale cu p.t. 108°.

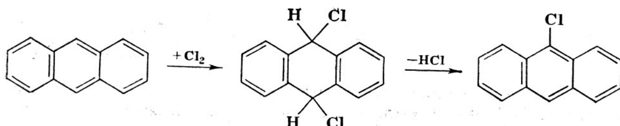
Hidrogenarea catalitică atacă însă preferențial inelele laterale, obținîndu-se tetrahidroantracen, respectiv octahidroantracen, cu pozițiile 1, 2, 3, 4, respectiv 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, hidrogenate; continuînd hidrogenarea se obține decahidroantracen, $C_{14}H_{20}$, și perhidroantracen, $C_{14}H_{24}$.

2. Oxidarea cu acid cromic și cu diverși alți agenți oxidanți duce, cu mare ușurință, la antrachinonă:



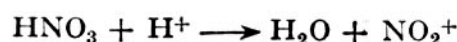
În industrie, această reacție importantă se realizează trecînd vapori de antracen, cu aer, peste un catalizator de pentoxid de vanadiu, la cca. 300°.

3. Clorul și bromul se adiționează la 0°, în pozițiile 9,10, dînd produși de adiție, mai nestabili decît ai fenantrenului. La slabă încălzire, aceștia elimină hidracid și dau produșii de substituție respectivi ai antracenului:

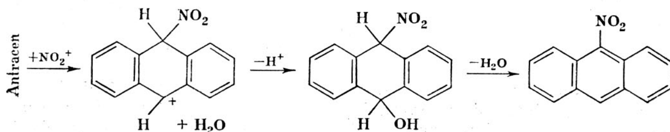


Bromurarea antracenului, la temperatura camerei, duce direct la produsul de substituție, 9-bromantracenul.

4. Acidul azotic reacționează cu antracenul dînd un produs de adiție, nitro-dihidroantranolul, nestabil. Acesta elimină ușor apă trecînd în 9-nitroantracen, portocaliu:



$$HNO_3 + H^+ \longrightarrow H_2O + NO_2^+$$

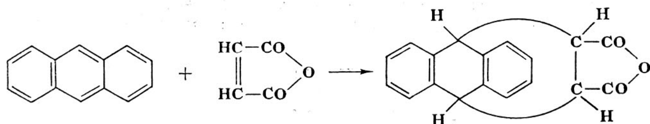


Remarcabilă în această reacţie este marea tendinţă a ionului pozitiv, intermediar al nitrării aromatice (v. p. 536), de a adiţiona apă în loc de a elimina un proton spre a da nitro-derivatul aromatic. De obicei, reacţia aceasta se efectuează în acid acetic ca dizolvant, obţinîndu-se acetatul nitro-dihidroantranolului (grupa CH_3COO în loc de HO). În mod similar, în soluţie de CH_3OH sau C_2H_5OH, se obţin derivaţii corespunzători, cu grupe metoxil, CH_3O, sau etoxil, C_2H_5O, în loc de HO.

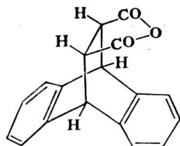
5. Prin sulfonare în condiţii blînde se obţine un amestec de acid α-antracensulfonic (50%) şi de acid β-antracensulfonic (30%), alături de acizi disulfonici. Aşadar, pe de o parte, la sulfonare nu se obţin produşi de adiţie ci numai produşi de substituţie, pe de altă parte, reacţia are loc la un inel lateral şi nu la inelul central, ca la halogenare şi nitrare. Produsul primar este probabil acidul 9-antracensulfonic; apoi are loc o migrare a grupei sulfonice la unul din inelele laterale, cunoscută fiind tendinţa mare de a migra a acestei grupe.

La antracen sînt cunoscute cîteva reacţii de adiţie fără analogie la benzen, naftalină şi fenantren.

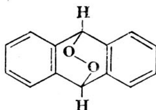
6. Una din aceste reacţii este *sinteza dien* pe care antracenul o dă cu numeroase filodiene, de ex. cu chinonă sau anhidridă maleică:



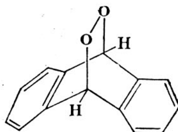
Adiţia este reversibilă; la temperatură înaltă produsul se desface în componente. Molecula 9,10-*endo*-(maleinanhidro)-dihidroantracenului conţine patru planuri, dintre care trei se întretaie pe dreapta care uneşte atomii de carbon 9 şi 10.



Aduct antracen-anhidridă maleică



sau



Fotoxidul antracenului

7. Sub influenţa luminii soarelui sau a unei surse artificiale de lumină ultravioletă, soluţiile de antracen depun un dimer greu solubil, *diantracenul*. În diantracen, cele două molecule de antracen sînt unite prin atomii 9—9′

și 10—10′. Dimerizarea fotochimică a antracenului este reversibilă: încălzit la întuneric, dimerul regenerează antracenul.

Dacă se luminează puternic o soluție de antracen și totodată se introduce oxigen, se depune un *fotoxid* cristalizat, incolor și greu solubil. Compusul acesta are proprietăți de peroxid: el oxidează acidul iodhidric, punînd iod în libertate, și, încălzit la 120°, se descompune cu explozie slabă.

S-a dovedit că la oxidarea fotochimică a antracenului, reacția decurge prin intermediul unei stări excitate (singlet) a oxigenului. Molecula de oxigen se găsește în starea fundamentală într-o stare *triplet*, adică are doi electroni necuplați (p. 364), cărora se datorește paramagnetismul (p. 123). Prin absorbție de lumină poate avea loc trecerea la o stare excitată *singlet* în care toți electronii moleculei sînt cuplați. Revenirea la starea fundamentală are loc printr-o reacție bimoleculară, însoțită de degajare de energie sub formă de lumină *(chimioluminescență)*. Starea excitată, singlet, are însă o viață suficient de lungă pentru a putea reacționa cu specii reactive ca antracenul.

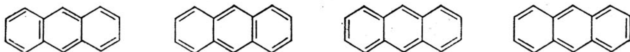
Oxigenul singlet se formează și în anumite reacții; el este produsul inițial al descompunerii heterolitice a apei oxigenate sau a peracizilor în mediu alcalin. Fotoxidul antracenului se obține chiar la întuneric, dacă se tratează antracenul cu apă oxigenată și hipoclorit de sodiu sau brom, pentru că în aceste condiții se formează oxigen singlet.

Oxigenul singlet intervine și în alte reacții, de exemplu la oxidarea alchenelor în prezența unor sensibilizatori (coloranți).

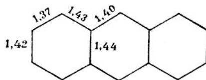
8. Despre adiția sodiului metalic la antracen, v. „Compușii organici ai metalelor alcaline“.

Structura și reactivitatea antracenului. 1. Antracenul posedă 14 electroni π, distribuiți în trei inele aromatice. Densitatea electronică pe fiecare inel este deci formal mai mică decît la benzen și la naftalină dar egală aceleia din fenantren; din cauza geometriei diferite a moleculelor, distribuția electronilor π în antracen este mult diferită de aceea din fenantren.

2. Cele patru structuri limită de tip Kekulé ale antracenului, prin a căror suprapunere se poate reprezenta aproximativ repartiția electronilor π în inelul antracenic, exprimă faptul că molecula este plană și că densitatea maximă a electronilor este la periferia moleculei, în timp ce legăturile transanulare sînt sărace în electroni π.



Din această reprezentare, bazată pe metoda mecanic cuantică a legăturilor de valență, mai rezultă că densitatea de electroni trebuie să fie maximă în legăturile 1,2; 3,4; 5,6 și 7,8, căci în trei din cele patru structuri limită apar duble legături în aceste poziții. Concluzia aceasta este confirmată de determinările de distanțe interatomice prin metoda razelor X (J. M. Robertson; v. și fig. 23, p. 82). După cum se vede din formula alăturată (în care cifrele indică, în angströmi, distanțe interatomice), legăturile care, conform teoriei, au o densitate mare de electroni sînt cele mai scurte. Aceste legături au un caracter de dublă legătură mai pronunțat decît celelalte legături din moleculă, reacționînd de ex. cu unii reactivi specifici ai dublei legături alifatice, cum sînt ozonul, tetroxidul de osmiu și esterul diazoacetic.



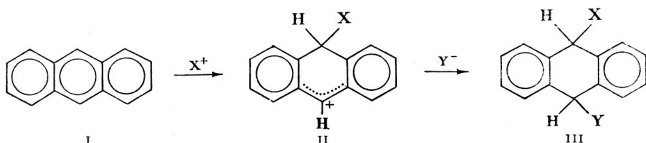
Distanțe interatomice (în Å)

Teoria legăturilor de valență nu dă socoteală de unul din caracterele chimice cele mai importante ale antracenului: reactivitatea deosebit de mare a pozițiilor 9 și 10; acest fapt constituie o deficiență a acestei teorii. În schimb teoria orbitalilor moleculari atribuie un așa-numit

„indice de valență liberă“ mare pozițiilor 9 și 10. Mărimea aceasta, rezultată din calculul mecanic cuantic, este o măsură a reactivității ca radicali liberi a atomilor respectivi.

În general, teoriile care prevăd repartiția electronilor π, în molecule în starea fundamentală, nu redau decît foarte imperfect reactivitatea acestora. Reactivitatea depinde, înainte de toate, de geometria și de energia stării de tranziție, respectiv a intermediarului implicat în reacție, adică depinde de un sistem nou, la formarea căruia participă pe lîngă molecula inițială și reactantul, și în care condițiile conjugării pot fi, și sînt de obicei, deosebite de ale moleculei inițiale. Vom încerca acum să privim problema din acest punct de vedere.

3. După cum s-a arătat înainte, reacțiile antracenului (I) cu reactanți electrofili decurg printr-un intermediar instabil II, care se transformă fie într-un produs de adiție III, prin acceptarea unui anion Y^-, fie într-un produs de substituție (neformulat: I cu X în poziția 9), prin eliminarea unui proton:



Energia de conjugare a antracenului (I) (determinată din căldura de ardere) este de 86 kcal/mol. Energia de conjugare a unui produs de adiție III ar trebui să fie egală cu energia de conjugare a două nuclee benzenice, adică cca. 72 kcal/mol (inelele benzenice în III nu sînt conjugate între ele). Energia de conjugare a 9,10-dihidroantracenului, de 76 kcal, nu diferă mult de această valoare. La trecerea de la I la III pierderea de energie de conjugare este deci de numai cca. 10 kcal, mult mai mică decît în reacțiile similare ale benzenului (cca. 33 kcal; p. 309) sau ale naftalinei (cca. 25 kcal; p. 353). Cum în intermediarul II nucleele benzenice sînt conjugate, pierderea de energie de conjugare, la formarea acestuia, este încă și mai mică. Aceasta explică marea reactivitate a pozițiilor 9 și 10 ale antracenului și tendința acestei hidrocarburi de a da produși de adiție în aceste poziții.

4. *Fluorescența antracenului.* Iradiat cu lumină ultravioletă (sau cu lumină vizibilă de lungime de undă mică) antracenul emite lumină (violetă) vizibilă cu ochiul liber. Proprietatea aceasta, numită *fluorescență*, apare la multe alte hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate, precum și la alți compuși ciclici (de ex. la unii coloranți, printre care și fluoresceina).

Prin absorbția unei cuante de lumină, unul din electronii π ai moleculei este ridicat la un nivel de energie electronică superioară, molecula este excitată electronic. În această stare, electronul poate conserva spinul său, opus cu al electronului cu care era cuplat în orbitalul inițial (conform principiului lui Pauli), sau spinul său se poate orienta paralel cu al electronului părăsit în orbitalul inițial. În primul caz molecula excitată se află într-o *stare singlet*, în cel de-al doilea într-o *stare triplet* (termeni împrumutați spectroscopiei, cu ajutorul căreia fenomenul a fost descoperit). În starea singlet, toți electronii au spini compensați; în consecință, molecula rămîne diamagnetică. În stare triplet, doi electroni necuplați au spini paraleli; molecula este un diradical și, prin urmare, devine paramagnetică. Tranzițiile electronice singlet-triplet ($S \rightarrow T$) sînt „interzise“, adică probabilitatea ca ele să aibă loc este redusă. De aceea, ele se observă numai rar și intensitatea absorbției luminii, pe care o provoacă, este mică. Fenomenul obișnuit este tranziția de la starea singlet fundamentală, S_0, la stări singlet excitate, S_1, S_2 etc.

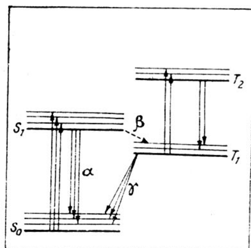


Fig. 60. Schemă după Jablonski, pentru explicarea fosforescenței.

Molecula nu rămîne în stare excitată decît un timp foarte scurt, cca. 10^{-9} secunde. Ea poate pierde energia absorbită fie sub formă de energie termică, prin ciocniri cu alte molecule, fie prin reemisia unei cuante de lumină, adică prin fluorescență. Cum energia nivelelor vibratorii ale stării excitate se pierde repede prin ciocniri cu alte molecule, emisia cuantei fluorescente are loc de la nivelul cel mai scăzut al stării excitate, la nivele superioare ale stării fundamentale. De aceea, spectrul de emisie fluorescentă are lungimi de undă mai mari decît spectrul de absorbție. Molecula excitată mai poate pierde energie și în alte moduri, de ex. prin ruperea unei legături sau prin transferul energiei unor molecule sau ioni, capabili de a o accepta („stingerea fluorescenței"; J. Perrin, 1927) și care, la rîndul lor, fie reemit cuanta luminoasă, fie suferă transformări chimice.

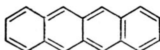
S-a observat încă de mult (Schmidt, 1896; Vavilov, 1926) că soluțiile unor substanțe fluorescente, în dizolvanți ce se solidifică sub formă de sticle, ca acidul boric, își prelungesc fluorescența și după îndepărtarea sursei de lumină excitantă (10^{-3} pînă la cîteva secunde). Fenomenul a fost numit *fosforescență* și a fost studiat, după 1941, de G. N. Lewis și de A. Terenin. Fosforescența se explică (după A. Jablonski, 1935) în modul următor: molecula excitată de la starea S_0 la S_1 poate reveni, după un timp foarte scurt, prin fluorescență (α), la S_0, sau poate trece (β) într-o stare mai stabilă T_1, care, din cauza probabilității mici a tranziției, emite o radiație de intensitate mică (γ), dar de durată mai lungă (fig. 60). S-a reușit prin iradierea soluțiilor de fluoresceină în dizolvanți sticloși să se obțină 80% din moleculele de fluoresceină în starea T_1, să se măsoare spectrul lor de absorbție (datorit unei tranziții electronice $T_1 \rightarrow T_2$) și să se arate experimental că ele sînt paramagnetice. S-a dovedit astfel că starea metastabilă a fosforescenței (T_1) este o stare triplet.

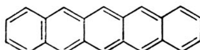
Utilizări. În industrie, antracenul, obținut din gudroane, servește în cantități mari la fabricarea antrachinonei, care la rîndul ei este materia primă pentru numeroși și importanți coloranți.

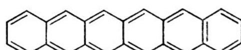
4. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE SUPERIOARE

În compușii aromatici cu patru sau mai multe nuclee în moleculă, acestea pot fi condensate în trei moduri diferite: liniar, angular sau *peri*. Multe hidrocarburi din această clasă iau naștere prin reacții de piroliză și se găsesc în gudroanele cărbunilor de pămînt.

Hidrocarburi polinucleare condensate liniar (Acene). Seria aceasta, care începe cu antracenul, se continuă cu următoarele hidrocarburi fundamentale, remarcabile prin culorile lor:


Tetracen

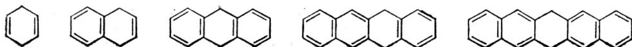

Pentacen


Hexacen

Tetracenul (naftacenul) se găsește în gudroane și însoțește crisenul, de care se separă cel mai bine cromatografic. Formează cristale galbene-portocalii, greu solubile, cu p.t. 357°. *Pentacenul* (albastru-violet, cu p. desc. peste 300°) și *hexacenul* (verde-negru; desc.) au fost obținuți numai sintetic (E. Clar; Ch. Marschalk). Reactivitatea acestor compuși crește cu numărul nucleelor aromatice și este foarte mare la hexacen. Heptacenul nu a putut fi preparat și probabil nu poate exista, dar se cunosc trei dihidro-derivați ai săi.

Acenele dau toate reacțiile de adiție, în poziția *mezo*, ale antracenului, dar mult mai ușor decît acesta (în schimb tendința de a da reacții de substituție este mult redusă). Cu anhidridă maleică și cu chinonă, pentacenul și hexacenul reacționează imediat, după schema sintezei dien (p. 362), decolorîndu-se. Prin oxidare cu acid cromic, acenele dau monochinone analoage antrachinonei, precum și di- și trichinone, la inelele din mijlocul moleculei.

Dihidro-derivații acenelor se formează mai ușor și sînt mai stabili decît dihidro-derivații hidrocarburilor aromatice simple. Se observă o gradație de-a lungul seriei:



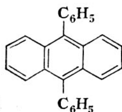
În timp ce benzenul nu poate fi hidrogenat decît cu reactivi speciali (p. 306), iar naftalina numai cu sodiu și alcool amilic (p. 351), antracenul se hidrogenează chiar cu amalgam de sodiu în etanol apos (p. 360). *Dihidrotetracenul* se obține la distilarea chinonei sale cu pulbere de zinc (reacția similară a antrachinonei duce la antracen). *Dihidropentacenul* se formează atît de ușor, încît ia naștere la simpla încălzire a pentacenului la 300°, hidrogenul necesar provenind din carbonizarea unei părți din substanță. Cei doi *dihidrohexaceni*, formulați mai jos, se obțin prin reducerea unor compuși oxigenați ai hexacenului, cu pulbere de zinc. Primul este colorat galben-portocaliu, căci conține un nucleu de tetracen, celălalt este aproape incolor și absoarbe lumina la fel ca un amestec de antracen și naftalină:

Stabilitatea dihidro-acenelor crește paralel cu ușurința formării. În timp ce dihidrobenzenul trece extrem de ușor în benzen, dihidroantracenul se bucură de stabilitate relativ mare, iar dihidropentacenul este mai stabil decît pentacenul; după cum s-a mai spus, dihidroheptacenii nu au putut fi dehidrogenați la heptacen.

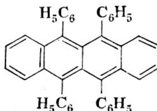
Acenele formează cu oxigenul peroxizi interni (fotoxizi), cu atît mai ușor cu cît conțin mai multe nuclee. Pentacenul și hexacenul reacționează cu oxigenul din aer, aproape tot atît de ușor ca radicalii liberi. Din cauza aceasta s-a crezut înainte că acenele sînt diradicali liberi, dar s-a dovedit prin măsurători de susceptibilitate (p. 121) că acești compuși sînt diamagnetici. Combinarea cu oxigenul are loc prin mecanismul stării triplet (v. mai sus), dar

energia de excitare, la acenele superioare, este mult mai mică decît la antracen, aşa că reacţia are loc (la pentacen) chiar în absenţa luminii sau la lumină slabă.

Prin încălzire, fotoxizii acenelor se descompun violent, ca şi fotoxidul antracenului, dînd naştere unor compuşi oxigenaţi. Derivaţii difenilaţi în poziţiile *mezo* ai acenelor, cum sînt 9,10-difenilantracenul şi tetrafeniltetracenul sau *rubrenul*, o hidrocarbură de culoare roşie, formulată mai departe, se comportă însă diferit: ei formează repede, la lumină, în prezenţa aerului, fotoxizi incolori; aceştia elimină însă oxigenul, cînd sînt încălziţi la 140°, regenerînd hidrocarburile iniţiale:



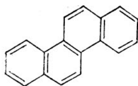
9,10-Difenilantracen

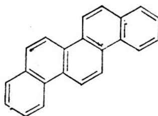


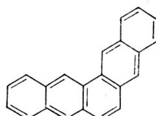
Rubren

Antibioticele naturale, *aureomicina*, *teramicina* şi *tetraciclina* sînt derivaţi substituiţi, în parte hidrogenaţi, ai tetracenului.

Hidrocarburi polinucleare condensate angular (Fene). Doi reprezentanţi tipici a grupei fenelor, *crisenul* (p.t. 255°) şi *picenul* (p.t. 365°), sînt produşi de piroliză, izolaţi din gudroane. Mulţi alţii au fost obţinuţi prin sinteză.


Crisen


Picen

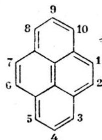

Pentafen

Spre deosebire de acene, fenele sînt incolore, dar sînt puternic fluorescente (de ex. crisenul are fluorescenţă albastră). Comportarea chimică se aseamănă cu a fenantrenului.

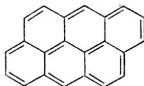
Se cunosc şi tipuri mixte, de acene şi fene, cum este de ex. *pentafenul*, de culoare galbenă-verzuie (p.t. 257°).

Hidrocarburi polinucleare *peri*-condensate. Mai multe decît trei nuclee aromatice pot fi condensate în aşa mod încît să conţină atomi de carbon comuni în trei nuclee. Un exemplu tipic este *pirenul*, o hidrocarbură izolată

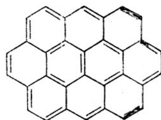
din gudroanele de cărbune și obținută prin mai multe sinteze. Alte hidrocarburi derivă formal prin adăugare laterală de nuclee aromatice la piren. Ca exemplu vom mai menționa *antantrenul*, *coronenul* și *ovalenul*.



Piren

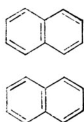

Antantren

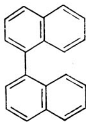
Coronen

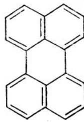

Ovalen

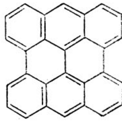
Pirenul formează cristale incolore, cu fluorescență albastră, p.t. 156° și dă reacțiile caracteristice de substituție aromatică (clorurare, bromurare, nitrare, sulfonare, Friedel-Crafts). Primul substituent intră în poziția 3, al doilea în pozițiile 8 sau 10. Prin oxidare cu acid cromic se obțin două *piren-chinone*, cu grupele CO în pozițiile 3,8 și 3,10. Hidrogenarea cu sodiu și alcool amilic duce la 1,2-dihidropiren, nestabil. Prin hidrogenare catalitică se obține întîi 3,4,5,8,9,10-hexahidropiren, apoi compuși hidrogenați mai bogați în hidrogen.

Perilenul (cristale aurii, cu fluorescență albastră și p.t. 274°) se obține prin încălzirea naftalinei sau mai bine a 1,1′-binaftilului, cu clorură de aluminiu, fără dizolvant, la 140° (R. Scholl, 1910):


Naftalină


Binaftil


Perilen


Bisantren

Reacția lui Scholl, în care se produce o dehidrogenare (hidrogenul fiind cedat unui acceptor, care poate fi chiar o parte din produsul reacției) se aplică de asemenea la unii derivați oxigenați sau azotați ai hidrocarburilor aromatice polinucleare; este utilizată în industria coloranților.

Cercetările prin metode fizice au arătat că hidrocarburile din această clasă au molecule plane și distanțe interatomice aromatice (1,35—1,39 Å la legăturile periferice și 1,42—1,45 Å la legăturile interne, din piren și coronen). Mobilitatea electronilor π crește cu numărul nucleelor.

Ca o hidrocarbură aromatică polinucleară condensată, de dimensiuni extreme, poate fi considerat *grafitul* sau, mai exact, un singur strat plan dintr-un cristal de grafit, straturile fiind unite între ele numai prin forțe van der Waals (p. 17). Într-un cristal de grafit, conductibilitatea electrică variază cu direcția, fiind de cca. 10 000 ori mai mare paralel cu straturile plane de atomi, decît în direcția perpendiculară pe straturi. Aceasta dovedește că electronii π din

straturile de grafit se bucură de o mare mobilitate, comparabilă cu libertatea de mişcare a electronilor în metale (grafitul poate fi considerat ca un metal bidimensional.) Hidrocarburile aromatice polinucleare au o conductibilitate electrică mult mai mică decît grafitul, dar s-a putut dovedi că ea creşte cu numărul electronilor π din moleculă.

Absorbţia luminii este de asemenea legată de mobilitatea electronilor π. Opacitatea şi culoarea închisă a grafitului se datoresc (întocmai ca şi a metalelor) mobilităţii electronilor. În seria hidrocarburilor *peri*-condensate, culoarea se închide cu numărul electronilor: în timp ce pirenul este incolor şi coronenul galben-deschis, ovalenul este galben-auriu, iar bisantrenul albastru-închis.

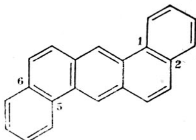
Interesantă este relaţia dintre mobilitatea electronilor π aromatici şi diamagnetismul acestor compuşi. După cum se ştie, susceptibilitatea diamagnetică depinde de posibilitatea electronilor de a se deplasa perpendicular pe direcţia cîmpului magnetic (p. 124). Făcîndu-se măsurători de susceptibilitate magnetică la monocristale de hidrocarburi aromatice (în care moleculele plane sînt orînduite în planuri paralele) s-au găsit valori mult mai mari în direcţia perpendiculară pe planurile inelelor (K_3), decît în sensul celorlalte două axe ale moleculei (K_1 şi K_2) (v. tabela 28). Efectul acesta de *anisotropie diamagnetică* se datoreşte faptului că raza circuitului electronic, deci mobilitatea sau delocalizarea electronilor π, creşte cu numărul nucleelor aromatice din moleculă (K. Lonsdale, 1936).

Tabela 28

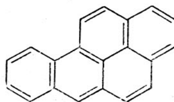
Anisotropia diamagnetică la hidrocarburi aromatice

	$-K_1 \cdot 10^6$	$-K_2 \cdot 10^6$	$-K_3 \cdot 10^6$
Benzen	37	37	91
Naftalină	56	54	169
Antracen	76	63	251
Fenantren	74	74	240
Piren	81	81	303
Crisen	88	88	306

Hidrocarburi producătoare de cancer. S-a observat mai de mult că lucrătorii care vin timp îndelungat în contact cu gudroanele cărbunilor de pămînt se îmbolnăvesc de cancer al pielii. În 1915 Yamagiwa şi Ichikawa au realizat cancer experimental, la şobolani, prin aplicarea îndelungată a unor fracţiuni de gudroane pe piele. O cercetare amănunţită a fracţiunilor de gudroane care produc cancerul a arătat că produsul activ are un spectru de fluorescenţă cu benzi caracteristice la 400, 418 şi 440 mμ (Mayneord şi Hieger, 1927—1930). În continuare s-a examinat un mare număr de hidrocarburi sintetice pure, găsindu-se că 1,2-benzo-antracenul, cu patru inele, are un spectru asemănător cu cel de mai sus. Un derivat al acestuia, cu cinci inele, 1,2,5,6-dibenzo-antracenul, s-a dovedit apoi că produce cancer la pensulare îndelungată pe piele, sau cînd este injectat în ţesuturi.



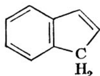
Dibenzo-antracenul
(galben-verzui; fluorescenţă verde)


Benzo-pirenul
(galben; fluorescenţă verde)

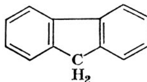
În sfîrşit în anul 1933, s-a izolat o hidrocarbură cancerigenă foarte activă din gudroanele cărbunilor de pămînt (Cook, Hewett şi Hieger), 1,2-benzo-pirenul, şi s-au preparat şi alte hidrocarburi cancerigene, fie din gudroane, fie sintetic, fie prin degradarea unor produşi naturali, cum sînt acizii biliari. În afară de hidrocarburile de felul acesta mai produc cancer şi unii compuşi conţinînd azot. Nu se ştie dacă există vreo legătură între cancerul produs de aceste substanţe şi cancerul natural.

5. HIDROCARBURI AROMATICE CONDENSATE CU INELE CICLOPENTADIENICE. HIDROCARBURI MACROCICLICE

Indenul și fluorenul. Două hidrocarburi, de mult cunoscute și cercetate, *indenul* și *fluorenul*, conțin un inel ciclopentadienic condensat cu nuclee benzenice. Ambele aceste hidrocarburi iau naștere în reacții pirolitice, ceea ce explică apariția lor în gudroanele cărbunilor de pămînt, din care se izolează:

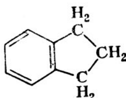


Inden



Fluoren

Indenul este lichid la temperatura camerei (p.t. —2°; p.f. 182°); fluorenul cristalizează în foițe lucioase (p.t. 115°; p.f. 295°), cu slabă fluorescență albastră, perceptibilă mai ales în soluție. O sinteză a fluorenului a fost menționată mai sus (p. 346).

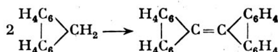


Indan (hidrinden)

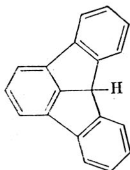
Spre deosebire de fluoren, indenul este puternic nesaturat; dubla legătură aliciclică dă reacțiile de adiție normale ale alchenelor. Prin hidrogenare catalitică se obține *indanul* (hidrindenul); hidrogenarea mai energică duce la *hidrindan* (p. 245). Indenul se polimerizează spontan (chiar la temperatura camerei și la întuneric). Fluorenul firește nu prezintă semne de nesaturare, în schimb are caracter aromatic, putînd fi nitrat, sulfonat etc.

Grupa metilen, CH_2, din inden și fluoren se bucură de o reactivitate comparabilă cu a ciclopentadienei. Cu sodiu metalic și amidură de sodiu, chiar și cu hidroxid de potasiu la cald, aceste hidrocarburi formează combinații metalice. (Indenul și fluorenul sînt însă acizi mult mai slabi decît ciclopentadiena; v. tabela p. 212.) Aceste combinații metalice servesc la separarea indenului și fluorenului din gudroane, ele nefiind solubile în hidrocarburi, dar hidrolizîndu-se imediat cu apa. Prin condensare cu aldehide sau cetone, în prezența bazelor tari, indenul și fluorenul dau *fulvene* analoage celor obținute din ciclopentadienă. De asemenea se condensează la grupa CH_2, cu esteri (v. vol. II). Prin oxidare, fluorenul trece ușor în fluorenonă (cetonele analoage ale indenului și ciclopentadienei nu sînt stabile).

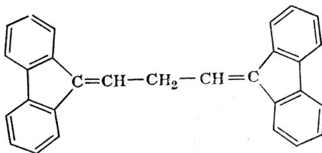
Dehidrogenat prin încălzire cu sulf sau brom, sau trecut în stare de vapori, peste oxid de plumb încălzit la roșu, fluorenul se transformă în *bis-difenilen-etenă*, o hidrocarbură nesaturată de culoare roșie:



Hidrocarburi puternic acide înrudite cu fluorenul. Fluoradenul, o hidrocarbură pentaciclică, este atît de acid încît se dizolvă în soluții apoase de hidroxizi alcalini ($pK_a = 11$; fluoradenul este deci de 10^{20} ori mai acid decît fluorenul; v. tabela p. 212) (H. Rapoport, 1960). Hidrocarbura (în soluția acidă și neutră) este incoloră; anionul (soluția bazică) este roșu-violet. Aciditatea mare a fluoradenului, comparativ cu a trifenilmetanului, cu care se aseamănă structural, se datorește structurii în esență plană a celui dintîi. Aceasta permite o conjugare extinsă între toate legăturile anionului de fluoraden, în timp ce, în anionul trifenilmetanului, inelele benzenice sînt în mare măsură înclinate față de planul general al moleculei.

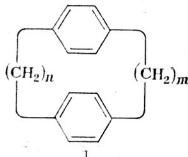


Fluoraden



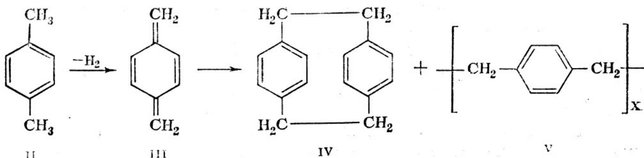
Bis-difenilen-pentadienă

Bis-difenilen-pentadiena cu structură de fulvenă este aproximativ la fel de acidă ca fluoradenul (R. Kuhn, 1961). Anionul ei (cu sarcină formală negativă la atomul de carbon central) este incolor în soluție apoasă și alcoolică, dar colorat albastru în dizolvanți aprotici dipolari, ca dimetilformamida și dimetilsulfoxidul, care solvatează slab anionii (v. p. 192). Solvatarea anionului suprimă deci absorbția luminii în vizibil.



I

Ciclofani. Prin diferite metode au fost sintetizate numeroase hidrocarburi, corespunzînd formulei generale I, în care, n și m au valori variind între 2 și 6 (D. J. Cram, 1952). Cel mai simplu reprezentant al clasei paraciclofanilor, [2,2]-*paraciclofanul* (IV) se formează, alături de alți compuși, printre care un polimer (V), la piroliza *p*-xilenului (II). Intermediar apare *p*-chinodimetanul sau *p*-xililenul (III) nestabil (v. vol. II):



Cele două inele benzenice, în IV, sînt prea apropiate pentru a se putea roti liber. Aceasta reiese din faptul că introducînd un substituent, de ex. o grupă COOH, în unul din inele, se obține un compus scindabil în enantiomeri. O rotire a inelelor devine însă posibilă în omologii superiori. Acidul monocarboxilic optic activ derivînd de la [3,4]-paraciclofan se racemizează prin încălzire în soluție alcalină la 160°. Racemizarea are loc prin rotirea inelului benzenic purtător al grupei COOH, prin dreptul celuilalt inel. Prin analiză cristalografică s-a arătat că inelele benzenice în [2,2]-paraciclofan sînt orientate paralel și totodată sînt puțin curbate (forma baie). Atomii de carbon din pozițiile *para* sînt la distanța de 2,75 Å unii de alții, iar ceilalți atomi de carbon ai inelelor la 3,09 Å; atomii *para* ies deci din planul celorlalți atomi ai inelului cu 0,17 Å.

Se cunosc și metaciclofani.

IX. RADICALI LIBERI

Conceptul de radical, introdus în chimie de Lavoisier la 1785, a influențat mult, precum s-a mai spus (p. 7), teoriile chimiei organice de la începutul secolului al XIX-lea. De aceea s-au făcut, la acea epocă, numeroase încercări pentru izolarea radicalilor în stare liberă, necombinată. În 1815, Gay-Lussac preparase cianul, un gaz cu formula brută CN, care mai tîrziu a fost considerat ca radicalul acidului cianhidric, HCN. Bunsen a izolat, în lucrările sale despre derivații organici ai arsenului (1841), un compus foarte reactiv, *cacodilul*, $(CH_3)_2As$, căruia de asemenea i s-a atribuit structură de radical. În sfîrșit Frankland (1848—1850) a obținut prin tratarea iodetanului, C_2H_5I, cu zinc, „etilul", iar Kolbe, prin electroliza acetatului de potasiu „metilul" (v. p. 225). Cînd în urma străduințelor lui Cannizzaro (1856) s-a recunoscut importanța legii lui Avogadro și a metodei pentru determinarea greutății moleculare care decurge din ea, s-a constatat că toate formulele radicalilor liberi trebuie dublate: metilul era în realitate etan, etilul butan, iar cianul și cacodilul, NC—CN și $(CH_3)_2As—As(CH_3)_2$. Teoria valenței (1857), care afirma tetravalența invariabilă a carbonului, a eliminat din discuție pentru o perioadă de 40 de ani problema radicalilor. Primul radical liber, trifenilmetilul, a fost obținut de Gomberg în 1900. Radicalii hidrocarburilor simple, metilul și etilul, au fost puși în evidență în 1929, de fizicianul Paneth, prin întrebuințarea unei tehnici noi.

Un radical liber este *o moleculă* care conține la unul din atomii ei un orbital ocupat numai parțial, de un singur electron. Radicalul liber posedă deci un *număr impar* de electroni în moleculă. Cei mai obișnuiți și mai importanți sînt radicalii cu orbitalul neocupat la un atom de carbon. Numai cu aceștia se ocupă capitolul de față. Se cunosc și radicali liberi cu un orbital neocupat la un atom de oxigen sau de azot. Un radical liber are deci caracterul unui atom liber monovalent (de ex. de hidrogen sau de clor), desprins printr-un mijloc oarecare din molecula respectivă. În consecință, un radical liber este neutru din punct de vedere electric, spre deosebire de ioni, care au un număr de electroni mai mare (ioni negativi) sau mai mic (ioni pozitivi) decît sarcina nucleară pozitivă a atomului caracteristic.

Din cauza ocupării incomplete a unui orbital, radicalii liberi sînt extrem de reactivi. Din acest punct de vedere, radicalii liberi se împart în două grupe: unii dotați cu o reactivitate extremă și din cauza aceasta cu o viață foarte scurtă, alții care, deși foarte reactivi, sînt totuși mult mai stabili și au în consecință o viață lungă. Reprezentanții primei grupe sînt radicalii hidrocarburilor simple, de ex. metilul, etilul și fenilul; ai celei de-a doua sînt com-

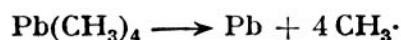
puși cu structură mai complicată, cum este trifenilmetilul, a căror stabilitate relativă se explică tocmai prin particularitățile acestei structuri.

Importanța radicalilor liberi cu viață scurtă este de un ordin mai general, fiindcă ei joacă adesea un rol important ca intermediari în reacții chimice. Cunoașterea proprietăților acestor radicali este deci de folos pentru interpretarea mecanismelor de reacție.

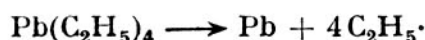
1. RADICALI LIBERI CU VIAȚĂ SCURTĂ

Dintre cele trei clase de reacții prin care iau naștere radicalii liberi, descompunerile termice, descompunerile fotochimice și reacțiile de transfer de electroni (v. p. 179), cele dintîi sînt cele mai importante.

1. Prima reacție în care s-a dovedit riguros apariția de radicali liberi, descompunerea termică a tetrametil-, respectiv a tetraetil-plumbului, este reprezentativă pentru metodele de lucru cu radicali liberi în fază gazoasă (F. Paneth, 1929). În aceste reacții se rup legăturile dintre metal și carbon, care sînt cele mai slabe legături din moleculă:



$$Pb(CH_3)_4 \longrightarrow Pb + 4\,CH_3\cdot$$



$$Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow Pb + 4\,C_2H_5\cdot$$

În aceste experiențe, se trimite printr-un tub de cuarț, cu diametru de 6 mm, un curent de hidrogen încărcat cu vaporii acestor substanțe. Presiunea gazului este de cca. 2 mm col. Hg, iar viteza de curgere prin tub, de 12 m/s. Într-un anumit punct tubul este încălzit la 500—600°, ceea ce are ca urmare descompunerea combinației organo-metalice și depunerea unei oglinzi de plumb.

Pentru decelarea radicalilor liberi în gaz se întrebuințează oglinzi metalice, de ex. de zinc, stibiu sau telur, depuse în prealabil în tub. Radicalii liberi formează cu aceste metale compuși organo-metalici volatili de felul ZnR_2, SbR_3, sau TeR_2, care distilă odată cu gazul diluant și pot fi identificați analitic în cantități mici. Metoda oglinzilor se poate aplica și pentru dozarea cantitativă a radicalilor liberi în gaz. Se depun în acest caz cantități cunoscute de metal și se urmărește dispariția oglinzii.

S-a găsit astfel că, în condițiile experienței de mai sus, se pot decela radicali $CH_3\cdot$ pînă la 40 cm de locul formării. La o distanță de 6 cm de locul formării, concentrația radicalilor în gaz scade la jumătate, așa că timpul de înjumătățire al radicalului metil, în condițiile acestei experiențe, este de cca. 0,005 secunde.

Reacția principală prin care tind să dispară radicalii liberi din fază gazoasă este combinarea cîte doi sau *dimerizarea*:

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3{-}CH_3$$

Reacția aceasta este în realitate mai complicată. Dimerizarea nu este posibilă prin simplă ciocnire bimoleculară, fiindcă cei doi radicali au un conținut în energie egal sau mai mare decît energia necesară pentru a rupe molecula dimerului în doi radicali liberi inițiali. Unirea a doi

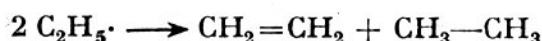
radicali liberi simpli (cum este $CH_3\cdot$) este posibilă numai prin ciocnire trimoleculară cu o moleculă de gaz inert, M, care absoarbe o mare parte a energiei reacţiei de recombinare:

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot + M \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + M^*$$

Dacă fiecare ciocnire bimoleculară între doi radicali ar duce la o recombinare, viaţa radicalului liber ar fi mult mai scurtă decît cea observată în realitate, căci numărul ciocnirilor bimoleculare pe secundă este enorm de mare (p. 170). Ciocnirile trimoleculare sînt mult mai rare decît cele bimoleculare (cca. 1/1000, în condiţii identice de presiune şi temperatură). Aşa se explică viaţa totuşi relativ lungă a radicalului liber în raport cu durata unei ciocniri bimoleculare, care este de ordinul 10^{-13} secunde.

Radicalii liberi se mai stabilizează şi prin reacţii de perete. Peretele tubului joacă acelaşi rol ca molecula inertă în reacţia trimoleculară, absorbind energia eliberată în reacţia de dimerizare. Un radical liber se poate fixa sau adsorbi pe perete şi rămîne în această stare pînă la o ciocnire cu un nou radical venit din faza gazoasă. Influenţa peretelui poate fi stabilită prin varierea raportului dintre suprafaţă şi volum; mărind diametrul tubului, în reacţia de mai sus, de la 6 mm la 15 mm, timpul de înjumătăţire creşte la 0,015 secunde.

Lipsa tendinţei de recombinare prin ciocnire bimoleculară în fază gazoasă este caracteristică mai ales pentru radicalii mici, cum este radicalul metil (şi pentru atomii liberi de hidrogen, unde a fost exact dovedită experimental). La radicalii mai mari recombinarea bimoleculară este posibilă, căci molecula dimerului format posedă un număr mare de legături, între care se repartizează energia liberată în reacţia de recombinare. O altă posibilitate importantă este aceea că dimerul activat, rezultat din ciocnirea celor doi radicali, se rupe imediat în două molecule stabile. Într-o asemenea *reacţie de disproporţionare*, un radical cedează un atom de hidrogen altui radical, dînd naştere unei alchene şi unui alcan, de ex.:

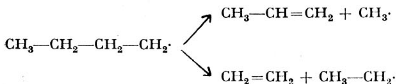


$$2\,C_2H_5\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3$$

Reacţia aceasta a fost observată la radicali mai mari, în special în soluţie, şi la reacţiile radicalice avînd loc pe suprafeţe metalice (p. 269).

Din cele de mai sus se vede că radicalii liberi sînt molecule stabile ce ar putea exista indefinit dacă ar fi singure, izolate. Viaţa lor scurtă se datoreşte enormei lor reactivităţi.

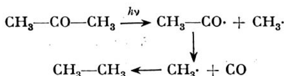
2. Multe descompuneri termice de substanţe organice, decurgînd omogen în fază gazoasă, sînt reacţii homolitice în care apar intermediar radicali liberi. (Se cunosc însă şi descompuneri pirolitice decurgînd fără formare intermediară de radicali cu existenţă independentă.) La descompunerea termică a hidrocarburilor saturate, între 700 şi 800°, au fost decelaţi, prin metoda oglinzilor, radicali liberi, în special metil şi etil. Radicalii mai mari, deşi se formează probabil şi ei, nu pot fi identificaţi fiindcă se descompun uşor, la temperaturi de peste 300—400°, în radicali mai simpli şi alchene (F. O. Rice, 1931):



$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_3\cdot$$
$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2\cdot$$

(v. „Descompuneri termice ale hidrocarburilor“, p. 405).

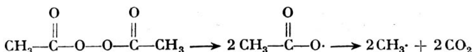
3. Ca exemplu al unei descompuneri fotochimice în fază gazoasă, cu formare de radicali liberi, vom menționa descompunerea cetonelor sub influența luminii ultraviolete. Prin absorbția unei cuante de energie, acetona se rupe într-un radical metil și un radical acetil, care la rîndul său se descompune repede în metil și oxid de carbon:



Metilul se regăsește sub formă de etan. Apariția radicalului acetil a fost stabilită prin izolarea, în cantitate mică, a produsului de dimerizare, diacetilul, $CH_3COCOCH_3$, și prin reacția cu bioxid de plumb, PbO_2, care duce la acetat de plumb, $Pb(OCOCH_3)_2$. În mod similar se descompun fotochimic și alte cetone, ca dietil-, dipropil-, dibenzil-cetona și benzofenona, care dau naștere radicalilor liberi etil, propil, benzil și fenil. Radicalii formați în reacțiile de descompunere fotochimice ale cetonelor au fost identificați în mod cert prin metoda oglinzilor metalice.

Radicali liberi în soluție. Prin metode similare acelora prin care se formează radicali liberi în fază gazoasă (descompuneri termice, descompuneri fotochimice, transfer de electroni) se formează radicali liberi și în soluție. Dizolvanții cei mai adecvați pentru aceste reacții sînt cei nepolari.

Descompunerea termică a peroxizilor de acil are loc prin ruperea legăturii dintre cei doi atomi de oxigen peroxidici, care este cea mai slabă legătură din moleculă. Reacția are loc pe la 60—100°. Peroxidul de acetil dă naștere radicalului acetoxi care trece, prin eliminare de bioxid de carbon, în radicalul metil:



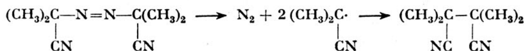
Reacția este generală; din peroxidul de propionil se formează radicalul etil, $CH_3CH_2\cdot$, iar din peroxidul de benzoil, radicalul fenil, $C_6H_5\cdot$ (v. și p. 259) etc.

Numeroși *azo-* și *diazo-derivați* dau, prin descompunere termică, radicali liberi. Forța motoare a acestor reacții este formarea moleculei de azot, excepțional de stabilă. *Azometanul* se descompune, în fază gazoasă, la 450—550°, dînd radicali metil, ce pot fi identificați prin metoda oglinzilor:

Azobenzenul, $C_6H_5N{=}NC_6H_5$, nu dă radicali liberi prin descompunere termică, pentru motive ce vor fi arătate în alt loc (p. 584).

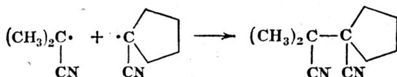
Azonitrilii, ușor de obținut (p. 593), se descompun termic, la slabă încălzire (80—100°) în dizolvanți inerți sau prin expunere la lumină ultravioletă,

dînd azot și radicali liberi. Aceștia se dimerizează, în cea mai mare parte, de ex. azoizobutironitrilul dă tetrametilsuccinonitril:



Despre folosirea azoizobutironitrilului ca inițiator în reacții de polimerizare și în alte reacții radicalice înlănțuite v. p. 267.

S-a dovedit formarea de radicali liberi, în această reacție, descompunînd un amestec de azonitrili diferiți; se obțin și dimeri micști:



Diferite forme ale *diazo-derivaților aromatici* dau prin descompunere termică radicali liberi fenil, $C_6H_5\cdot$, și alți radicali liberi aril. Despre aceste reacții v. p. 606.

Prin transfer de electroni, se generează radicali liberi în soluție în cursul sintezei Kolbe (p. 225, 380).

Radicali liberi, în concentrații mici, există în cele mai felurite materiale, *în stare solidă.* Faptul acesta a fost descoperit cu ajutorul spectrelor de rezonanță electronică de spin, care permit, în condiții optime, să se deceleze pînă la 10^9 radicali, adică aprox. 10^{-14} moli. S-au găsit de ex. într-un semicocs, obținut la 550°, radicali în proporție de $3 \cdot 10^{19}$/g sau 1 radical la 1600 atomi de carbon. Fără îndoială că în procesul de carbonizare se formează cristalite de grafit cu orbitali parțial ocupați la atomii periferici. S-au putut de asemenea urmări radicalii liberi ce apar în cursul reacțiilor de polimerizare și cei captați sub formă de macroradicali în polimeri de metacrilat de metil. Materiale (ca polistiren, amino-acizi, unghii, solzi de pește etc.) expuse razelor X, razelor γ și bombardamentelor cu electroni și neutroni conțin radicali liberi. Vătămarea țesuturilor prin aceste radiații se datorește formării de radicali liberi.

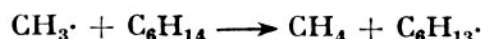
Reacțiile radicalilor liberi în soluție. Unele reacții ale radicalilor liberi în soluție se aseamănă cu ale radicalilor în fază gazoasă (de ex. reacțiile cu metale ca Hg, Sn, analoage reacției radicalilor gazoși cu oglinzi metalice). Altele sînt însă diferite. În soluție, probabilitatea întîlnirii unui radical cu o moleculă a dizolvantului este mult mai mare decît a întîlnirii cu un alt radical. De aceea, reacțiile cele mai frecvente ale radicalilor sînt reacțiile cu dizolvantul. Radicalii foarte reactivi, adică foarte bogați în energie, reacționează neselectiv, cu prima moleculă întîlnită. Aceste reacții necesită energie de activare foarte mică, deci viața radicalului în soluție este foarte scurtă. Există însă radicali mai puțin reactivi, care pot persista în soluție pînă întîlnesc o moleculă suficient de reactivă sau un alt radical cu care se combină.

Reacțiile radicalilor în soluție se pot grupa în trei clase, precum urmează:

1. *Transfer de atomi de hidrogen de la molecule saturate la radicali.* Radicalii liberi reactivi extrag atomi de hidrogen din moleculele dizolvantului

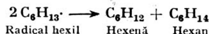
sau din orice alte molecule prezente și se transformă prin aceasta în molecule saturate, în timp ce ia naștere un nou radical liber, care se stabilizează printr-una din reacțiile radicalilor liberi.

a. Ca exemplu vom menționa întîi descompunerea acetonei prin iradiere cu lumină ultravioletă, o reacție care are loc și în fază gazoasă (v. mai sus) și în care se formează radicali metil. Dacă se folosește ca dizolvant o hidrocarbură saturată, de ex. hexan, radicalii metil nu se stabilizează prin dimerizare, formînd etan, ci extrag un atom de hidrogen din hexan și dau metan (R. G. W. Norrish):



$$CH_3\cdot + C_6H_{14} \longrightarrow CH_4 + C_6H_{13}\cdot$$

Radicalul hexil ce ia naștere se stabilizează prin disproporționare. Cantitatea de hexenă formată este în raport stoechiometric cu metanul degajat:



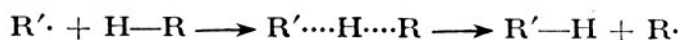
$$\underset{\text{Radical hexil}}{2\,C_6H_{13}\cdot} \longrightarrow \underset{\text{Hexenă}}{C_6H_{12}} + \underset{\text{Hexan}}{C_6H_{14}}$$

b. Reacțiile de transfer de hidrogen se întîlnesc, ca reacții elementare, în multe reacții înlănțuite dintre care unele de mare însemnătate practică, ca de ex. autoxidarea alchenelor (p. 259), a altor hidrocarburi (p. 518), a eterilor, aldehidelor, acizilor nesaturați superiori, precum și reacțiile de halogenare homolitică ale hidrocarburilor și ale altor compuși (p. 421). În aceste reacții din urmă, transferul de hidrogen se face de la un compus saturat la un *atom liber* de halogen:

$$R—H + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$

În aceeași categorie se numără reacția de transfer de lanț în polimerizarea macromoleculară (p. 270).

c. Reacțiile de transfer de atomi de hidrogen au loc prin mecanismul stării de tranziție (p. 174):



$$R'\cdot + H—R \longrightarrow R'\cdots H\cdots R \longrightarrow R'—H + R\cdot$$

Energia noii legături, în curs de formare, servește la desfacerea vechii legături. Cu cît această legătură (R—H) este mai slabă, cu atît reacția va decurge mai ușor (adică mai repede, cu energie de activare mai mică). Energia legăturilor R—H variază în ordinea $R_{prim.} > R_{sec.} > R_{tert.}$(v. tabela p. 140). Este deci de prevăzut că atomul de hidrogen legat de un alchil terțiar va fi cedat mai ușor, unui radical, decît hidrogenul legat de un alchil secundar și acesta decît hidrogenul legat de un alchil primar.

Experiența confirmă această prevedere teoretică: radicalul metil (obținut prin descompunerea fotochimică a dimetil-mercurului) reacționează cu etanul și neopentanul (care conțin numai C—H primari) mai încet (energia de activare, $E = 8{,}2$ kcal/mol), decît cu *n*-butanul (care conține și C—H secundari; $E = 5{,}5$ kcal/mol), iar izobutanul (care conține C—H terțiar) reacționează cel mai repede ($E = 4{,}2$ kcal/mol).

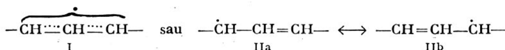
După cum se vede, reacțiile de transfer de hidrogen, deși foarte rapide, nu sînt complet neselective.

d. Un compus R—H cedează cu atît mai ușor un atom H (unui radical), cu cît radicalul liber R·, care ia naștere astfel, este mai stabil (căci energia de conjugare a radicalului R· contribuie la ruperea legăturii R—H, în starea de tranziție). Un exemplu este *radicalul alil,* ce ia

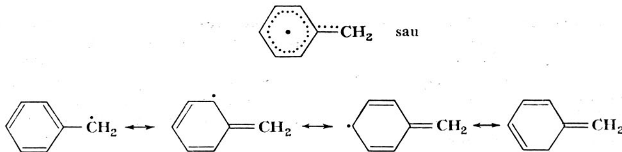
naştere prin transferul unui atom de hidrogen de la aşa-numita poziţie alilică a unei alchene, la un radical liber (v. p. 139):

Energia de conjugare a radicalului 2-metilalil este evaluată la 12 kcal/mol (Benson, 1963).

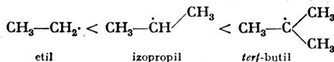
În radicalul alil, un orbital *p*, ocupat cu un singur electron, este vecin cu un orbital molecular π, ocupat de doi electroni. Aceşti orbitali fuzionează în doi orbitali moleculari extinşi, care includ toţi cei trei atomi ai sistemului alilic. (Orbitalul de energie mai joasă este ocupat de doi electroni, cu spin opus; cel de energie mai înaltă de un singur electron.) Această stare se poate reprezenta în teoria orbitalilor moleculari prin formula I, în teoria legăturilor de valenţă prin cele două structuri limită (IIa şi b):



O stabilizare similară se produce în radicalul benzil, în care electronul impar se conjugă cu sistemul de electroni π al nucleului aromatic:

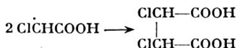


O serie de fapte experimentale arată că radicalii alchil suferă o stabilizare cu atît mai avansată (deşi mai slabă ca aceea din sistemele alilice) cu cît atomul cu electron impar posedă mai mulţi substituenţi alchil:

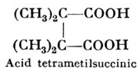


Această stabilizare se atribuie, de obicei, unui efect de hiperconjugare (conjugare σ-p; v. p. 80). Radicalii metil $CH_3\cdot$ şi fenil $C_6H_5\cdot$, în care asemenea efecte de stabilizare nu sînt posibile, sînt radicalii cei mai reactivi.

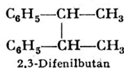
e. Radicalii metil, etil şi fenil (nu însă izopropil şi *terț*-butil) extrag hidrogen din acizi carboxilici, ca acidul monocloracetic şi acidul izobutiric, şi din alchil-benzeni, ca etilbenzenul, pe care îi transformă în radicali liberi conjugaţi, prea săraci în energie pentru a extrage hidrogen din dizolvant. Aceşti radicali stabilizaţi pot exista în soluţie un timp destul de lung pînă ce se întîlnesc cîte doi, dimerizîndu-se. Astfel, dacă se descompune peroxid de acetil, într-o soluţie de acid monocloracetic, în acid acetic, se formează acid diclorsuccinic (M. S. Kharasch, 1945):



Acidul izobutiric, $(CH_3)_2CHCOOH$, tratat în mod similar, dă acid tetrametilsuccinic, iar hidrocarburile aromatice cu catenă laterală de tipul etilbenzenului, $C_6H_5CH_2CH_3$, trec în difenil-alcani simetrici (Kharasch):

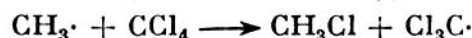


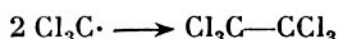
Acid tetrametilsuccinic



2,3-Difenilbutan

f. Analog transferului de atomi de hidrogen se produce transfer de atomi de halogen, de la dizolvanți halogenați (de ex. tetraclorură de carbon) la radicali liberi. Astfel, radicalul metil, produs prin descompunerea peroxidului de acetil, dă naștere reacției:


$$CH_3\cdot + CCl_4 \longrightarrow CH_3Cl + Cl_3C\cdot$$


$$2\,Cl_3C\cdot \longrightarrow Cl_3C—CCl_3$$

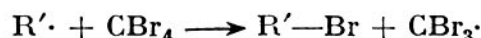
În afară de radicalul metil, mai reacționează în acest mod radicalii etil, *n*-propil, izopropil și fenil, nu însă radicalii *tert*-butil, benzil și trifenilmetil.

2. *Adiția radicalilor liberi la duble legături alchenice.* Adiția radicalilor la duble legături alchenice constituie reacția fundamentală a polimerizării prin mecanism înlănțuit radicalic.

O serie de compuși halogenați, ca: CBr_4, CCl_4, CCl_3Br, PCl_3, CH_3SiCl_3, se adiționează la alchene, în prezența peroxizilor de acil, a luminii ultraviolete sau a ambelor:

$$CBr_4 + H_2C{=}CH—R \longrightarrow Br_3C—CH_2—CHBr—R$$

Reacția are loc conform schemei următoare (în care R′· este un radical inițiator al reacției înlănțuite):

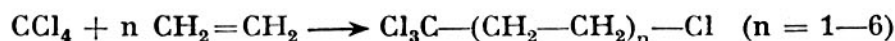

$$R'\cdot + CBr_4 \longrightarrow R'—Br + CBr_3\cdot$$

$$CBr_3\cdot + H_2C{=}CH—R \longrightarrow Br_3C—CH_2—\dot{C}H—R$$

$$Br_3C—CH_2—\dot{C}H—R + CBr_4 \longrightarrow Br_3C—CH_2—CHBr—R + CBr_3\cdot$$

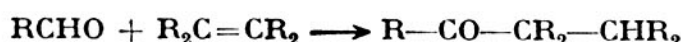
Adiția radicalului are loc întotdeauna la atomul de carbon cel mai puțin substituit (mai bogat în hidrogen) al alchenei, căci în modul acesta se formează un radical secundar sau terțiar, mai stabil, după cum s-a arătat, decît radicalii primari. Din cauza aceasta, ordinea reactivității diferitelor alchene simple este: etena $<$ propena $<$ izobutena, sau etena $<$ stirenul $<$ difeniletena nesim.

Adiția tetraclorurii de carbon la etenă poate fi condusă și în așa mod (concentrație mică de inițiator, peroxid de benzoil; presiune mare, 100 at, de etenă), încît simultan cu adiția să se producă și o polimerizare:


$$CCl_4 + n\ CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Cl_3C—(CH_2—CH_2)_n—Cl \quad (n = 1—6)$$

În aceleași condiții în care se adiționează la alchene compușii halogenați descriși mai sus se mai adiționează, printr-un mecanism radicalic similar,

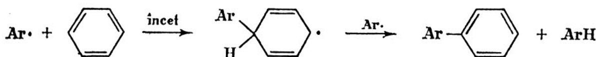
unii compuşi ai sulfului (RSH, $NaHSO_3$), ai azotului (R_2NH) şi aldehide. Ultimele dau cetone:



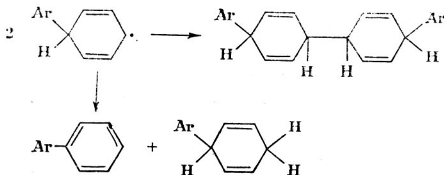
$$RCHO + R_2C{=}CR_2 \longrightarrow R{-}CO{-}CR_2{-}CHR_2$$

3. *Substituţia aromatică prin radicali liberi.* Au fost studiate în special reacţiile de substituţie ale benzenului şi altor compuşi aromatici, cu grupe fenil şi alte grupe aril, în care se formează derivaţi ai bifenilului.

Radicalii liberi aril ($C_6H_5\cdot$ etc.), obţinuţi prin descompunerea termică a peroxidului de benzoil (sau a unor derivaţi substituiţi ai săi), se adiţionează la hidrocarburi aromatice dînd un intermediar radicalic, mult asemănător celui ce apare în substituţia aromatică electrofilă (p. 334). Acest intermediar se stabilizează fie prin cedarea unui atom de hidrogen unui al doilea radical ($Ar = C_6H_5$):



fie prin dimerizare şi disproporţionare (D. F. DeTar, 1958):



Dimerul hidroaromatic de mai sus poate fi izolat dacă se lucrează în atmosferă de gaz inert; în condiţiile de lucru normale el este însă oxidat de către aer şi produsul de reacţie predominant este bifenilul respectiv, alături de mici cantităţi de quaterfenil.

Arilarea derivaţilor monosubstituiţi ai benzenului, C_6H_5X, duce la aceiaşi produşi de reacţie, indiferent de sursa utilizată pentru producerea radicalului fenil: peroxid de benzoil, nitrozoacetanilidă (v. p. 603), benzendiazoacid sau fenil-azotrifenilmetan (D. H. Hey, 1934). Substituenţii atrăgători de electroni ($X = F$, Cl, Br, I, NO_2, CN, SO_3CH_3, CF_3) activează nucleul benzenic, cei respingători de electroni (CH_3, CH_2CH_3 etc.) îl dezactivează. Efectul acesta este contrar celui observat la substituţia aromatică electrofilă şi asemănător celui de la substituţia nucleofilă (fiind însă mult mai slab decît în substituţiile heterolitice).

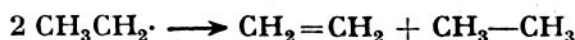
De asemenea nu sînt respectate regulile de orientare ale substituţiei (p. 339). Indiferent de natura substituentului preexistent în nucleu este privilegiată poziţia *orto*, după care urmează *para*, poziţia *meta* urmînd în rîndul al treilea. Proporţiile de izomeri *orto : meta : para* nu variază atît de mult ca la substituţiile electrofile şi nucleofile; substituţia homolitică decurge deci mai puţin selectiv.

Reacţii radicalice prin transfer de electroni. *Mecanismul sintezei anodice a hidrocarburilor* (p. 225), prin radicali liberi intermediari, multă vreme pus la îndoială, este astăzi confirmat prin experienţe clare. Produşii secundari ai reacţiei sînt caracteristici pentru reacţii radicalice

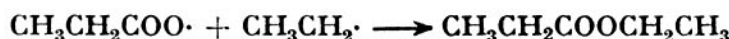
(dimerizare, disproporționare). Astfel, la electroliza propionatului de sodiu, se obțin următorii produși:

$$CH_3CH_2COO^-Na^+ \longrightarrow CH_3CH_2COO\cdot \longrightarrow CH_3CH_2\cdot + CO_2$$

$$2\,CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$



$$2\,CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_3$$

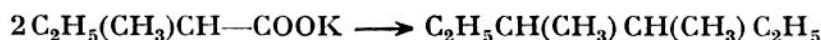


$$CH_3CH_2COO\cdot + CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_2CH_3$$

Dovada formării radicalului acetoxi, $CH_3COO\cdot$, la electroliza acetatului de potasiu, s-a adus efectuînd reacția în prezența unui compus aromatic, anisolul, $C_6H_5OCH_3$. S-a putut izola un produs de substituție aromatică, acetoxianisolul, $CH_3COOC_6H_4OCH_3$.

Dacă electroliza acetatului de potasiu se efectuează în prezență de stiren, se formează și polistiren. S-a putut dovedi că polimerizarea stirenului este inițiată prin radicali metil.

Prin electroliza (—)-metil-etil-acetatului de potasiu, se formează 3,4-dimetilhexan optic-inactiv (E. S. Wallis, 1933):

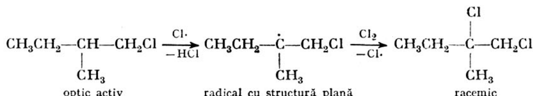


$$2\,C_2H_5(CH_3)CH{-}COOK \longrightarrow C_2H_5CH(CH_3)\,CH(CH_3)\,C_2H_5$$

Configurația sterică a radicalilor liberi. Sînt două posibilități pentru repartiția celor șapte electroni în jurul atomului de carbon central dintr-un radical liber. Una din ele prevede hibridizare sp^2 pentru cei șase electroni de legătură și plasarea electronului impar într-un orbital p nehibridizat (v. fig. 16, p. 69); cealaltă posibilitate prevede hibridizarea sp^3 pentru toți electronii, unul din orbitalii hibrizi fiind ocupat de un singur electron. În primul caz, radicalul ar avea structură plană, în cel de-al doilea piramidală.

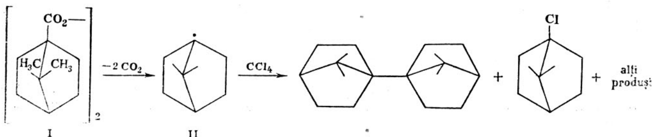
Studiul spectrelor în ultraviolet (G. Herzberg, 1956) și al spectrelor de rezonanță electronică de spin (Smaller și Matheson, 1958), a radicalilor metil și etil obținuți în fază gazoasă prin iradierea metanului și a dietil-zincului, indică configurație plană.

La aceeași concluzie duc și cercetările stereochimice. Acestea se bazează pe reacțiile unor compuși optic activi, decurgînd prin radicali liberi; produșii de reacție sînt de obicei racemici. Astfel, la clorurarea clorizopentanului, în condiții homolitice (v. p. 421), diclorizopentanul obținut este optic inactiv (racemic) (M. S. Kharasch, 1940):



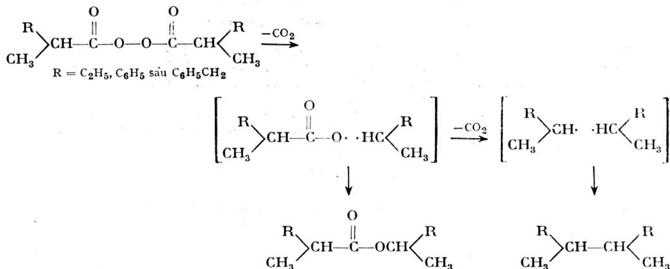
Radicalul liber avînd structură plană, formarea celor doi enantiomeri, în reacția cu clorul este la fel de probabilă. Concluzia aceasta nu este însă riguros logică: dacă radicalul ar avea o configurație piramidală și cele două forme ar trece ușor una în alta (cum este cazul la amine; v. fig. 64, p. 581), rezultatul ar fi același.

Sînt indicații că unii radicali liberi (spre deosebire de carbocationi; p. 397) pot exista și în formă neplană, piramidală. Astfel, prin descompunerea termică a peroxidului de apocamfoil (I), în soluție de CCl_4, se obțin produși de reacție care nu pot proveni decît din radicalul liber apocamfil (II), care din cauza structurii sale ciclice este neplan (M. S. Kharasch, 1943) (v. un caz similar p. 388):



După cum se vede, radicalul apocamfil este apt să extragă clor din CCl_4, spre deosebire de radicalul $(CH_3)_3C\cdot$, prea sărac în energie pentru aceasta. Este probabil că stabilitatea mai mare a radicalului *tert*-butil să fie o consecință a configurației sale plane.

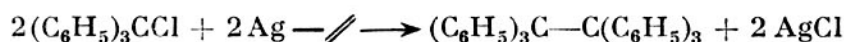
Chiar radicalii neciclici pot păstra, în unele reacții, configurația lor spațială. Astfel, la descompunerea unor peroxizi de acil optic activi, se obțin, printre alți produși de reacție, esteri și hidrocarburi care rețin o mare parte din activitatea optică inițială (M. S. Kharasch, 1954):



Cea mai plauzibilă explicație este că radicalii liberi, înconjurați încă de moleculele de dizolvant în mijlocul cărora au luat naștere („în cușcă de dizolvant"), se recombină înainte de a avea timpul să adopte configurație plană. Această recombinare are o energie de activare egală practic cu zero, în timp ce un radical liber izolat, obligat să reacționeze cu o moleculă saturată, necesită o energie de activare; în acest caz reacția nu este instantanee, radicalul are timp să adopte configurația plană, mai stabilă.

2. RADICALI LIBERI CU VIAȚĂ LUNGĂ (RADICALI STABILIZAȚI PRIN CONJUGARE)

Radicalul liber trifenilmetil a fost obținut la încercarea de a prepara hexafeniletanul prin acțiunea argintului (zincul, mercurul și alte metale au același efect) asupra trifenilclormetanului, în soluție benzenică:



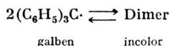
$$2(C_6H_5)_3CCl + 2\,Ag \not\longrightarrow (C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 + 2\,AgCl$$

Soluția ce rezultă nu are proprietățile pe care ar fi de așteptat să le aibă hexafeniletanul, ci conține un compus *colorat* galben și foarte *nesaturat*. Acesta se combină momentan cu oxigenul din aer și depune un peroxid incolor, greu solubil. S-a tras de aici concluzia (M. Gomberg, 1900) că în soluție există radicalul liber *trifenilmetil*, care reacționează cu oxigenul în modul următor:

$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C-O-O-C(C_6H_5)_3$$

Dacă se realizează însă reacția Wurtz de mai sus în absența riguroasă a aerului, soluția își păstrează indefinit culoarea galbenă și proprietățile nesaturate.

Mai tîrziu s-a constatat că această soluție conține trifenilmetil în echilibru cu un dimer al acestuia (Schmidlin, Wieland, Piccard):



galben incolor

Dacă se concentrează soluția de mai sus, în absența aerului, echilibrul se deplasează spre dreapta. La evaporare totală se obține dimerul cristalizat, incolor. Radicalul liber se formează numai în soluție, prin disocierea dimerului pînă la stabilirea echilibrului. Disocierea aceasta poate fi demonstrată calitativ printr-o experiență simplă. Se agită cu aer soluția galbenă obținută prin tratarea trifenilclormetanului cu zinc sau mercur; soluția se decolorează imediat; tot radicalul liber din soluție se transformă în peroxid. După cîteva minute reapare însă culoarea galbenă inițială; dimerul existent în soluție se disociază formînd trifenilmetil, pînă la concentrația de echilibru. Reacția de combinare a radicalului liber cu oxigenul are deci o viteză mult mai mare decît reacția de disociere a dimerului. Experiența poate fi repetată de mai multe ori, pînă ce tot dimerul se transformă în peroxid.

Echilibrul dintre radicalul trifenilmetil și dimerul său. Prin *gradul de disociere*, α, se înțelege raportul dintre numărul de moli disociați de dimer și numărul total de moli. (Disocierea se exprimă de obicei în procente $= 100\alpha$.) Dacă volumul soluției este v, atunci concentrația de trifenilmetil va fi $2\alpha/v$, iar concentrația dimerului rămas nedisociat va fi $(1-\alpha)/v$. Aplicînd legea maselor se obține:

$$\text{Dimer} \rightleftarrows 2\,(\text{Radical})$$
$$1-\alpha \qquad\qquad 2\alpha$$

$$K = \frac{[\text{Radical}]^2}{[\text{Dimer}]} = \frac{4\alpha^2/v^2}{(1-\alpha)/v} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$$

în care K este *constanta de echilibru*.

Au fost aplicate trei metode pentru determinarea gradului de disociere α. Cea mai veche constă în măsurători crioscopice sau ebulioscopice, care duc la valori cuprinse între greutatea moleculară a dimerului, M_d, și aceea a radicalului liber. Pornind de la această greutate moleculară aparentă, M_a, se determină gradul de disociere, α, prin formula: $\alpha = (M_d/M_a) - 1$. Metoda dă uneori erori sistematice și este limitată, într-un dizolvant dat, de temperatura de topire sau de fierbere a acestuia.

Cea de-a doua metodă se bazează pe faptul că soluțiile radicalilor liberi nu ascultă de legea lui Beer. Potrivit acestei legi, absorbția luminii de către o substanță colorată, în soluție, nu se schimbă la diluarea soluției, fiindcă numărul moleculelor colorate rămîne același. De ex. dacă soluția substanței colorate, conținută în cilindrul vertical al unui colorimetru, este privită de sus, intensitatea culorii va rămîne aceeași cînd se adaugă dizolvant, fiindcă diluarea este exact compensată de mărirea stratului de soluție străbătut de lumină. Legea se aplică firește numai în cazul cînd prin diluare nu se produce nici o schimbare chimică în moleculele substanței colorate. În cazul triaril-metililor, diluarea produce o intensificare a culorii, din cauza deplasării echilibrului spre formare de radical liber. Dacă se măsoară intensitatea culorii (așa-numita extincție moleculară, ε; v. vol. II) a soluției la diverse concentrații, se află gradul de disociere cu ajutorul expresiei $\alpha = \varepsilon/\varepsilon_\infty$ (în care ε_∞ este extincția moleculară la diluție infinită și se determină prin extrapolare). Prin această metodă s-au găsit, în cazul radicalului trifenilmetil, următoarele valori în soluție benzenică, la 20° (v = volumul în litri al soluției conținînd un mol de dimer):

v	12,5	98	885	25 700	76 000	∞
Disocierea în % (100α)	3,6	9,5	25,8	77,5	90	100

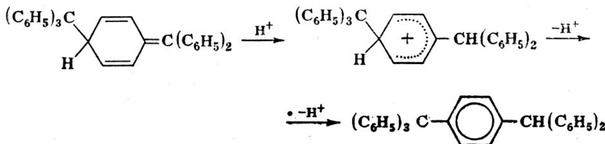
Din aceste date rezultă $K = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$; K rămîne constant cînd se diluează soluţia de la 1 pînă la 6100 (K. Ziegler). Măsurarea gradului de disociere, prin această metodă, putîndu-se face la diferite temperaturi, s-a constatat, cum era şi de aşteptat, că disocierea creşte mult cu temperatura. Astfel, într-o soluţie benzenică de 0,07%, disocierea este de cca. 18% la 13°, de 30% la 30° şi de 42% la 43°. Neaşteptată este însă influenţa dizolvantului. Astfel s-au găsit următoarele valori pentru $K \cdot 10^4$, la 20°: în propionitril 1,2; în acetonă 1,7; în dioxan 2,5; în benzen 4,1; în cloroform 6,9; în sulfură de carbon 19,2.

A treia metodă pentru determinarea gradului de disociere în radicali liberi se bazează pe paramagnetismul acestora. După cum s-a arătat înainte (p. 124), susceptibilitatea paramagnetică, χ_{para}, datorită spinului necompensat al electronului impar, este de $1280 \cdot 10^{-6}$ u.e.m. CGS, pentru un mol de radical liber la 20°. Dacă susceptibilitatea paramagnetică măsurată este $\chi_{para} \cdot 10^{-6}$, atunci gradul de disociere va fi $\alpha = \chi_{para}/2560$, căci disocierea totală ar duce la doi radicali liberi.

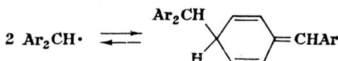
Reacţii. 1. *Dimerizarea.* De la descoperirea reacţiei de formare a radicalului liber trifenilmetil, pînă de curînd, s-a considerat că dimerul corespunde hexafeniletanului. Recent (H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. MacLean, 1968) s-a demonstrat, prin măsurători spectrale (spectre de rezonanţă magnetică nucleară şi în ultraviolet), că dimerul radicalului trifenilmetil are în realitate o structură metilen-ciclohexadienică corespunzînd formulei:

Structura aceasta a dimerului radicalului trifenilmetil a fost propusă pentru prima oară de Jacobson în 1905, dar apoi s-a renunţat la ea în favoarea hexafeniletanului.

Această structură explică bine atît proprietăţile fizice (spectre) cît şi proprietăţile chimice ale dimerului, ca de exemplu izomerizarea în mediu acid (sau bazic) care duce la pentafenil-*p*-xilen:



Radicalii liberi diaril-metil, $Ar_2CH\cdot$, se obţin uşor pe aceeaşi cale ca radicalul trifenilmetil. Şi în acest caz s-a putut dovedi că dimerii, care în soluţie se află în echilibru cu radicalii, au structură metilen-ciclohexadienică şi nu sînt tetraaril-metani, aşa cum se crezuse înainte:

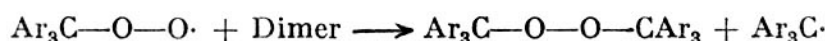


Tetraaril-etanii simetrici, $Ar_2CH—CHAr_2$, au putut fi preparați pe altă cale și au proprietăți fizice (puncte de topire, spectre) mult diferite de cele ale dimerilor radicalilor diaril-metil. Ei se descompun în radicali liberi mult mai greu decît dimerii respectivi.

Hexafeniletanul nu a putut fi încă sintetizat.

2. *Autoxidarea.* Din cauza marii sensibilități față de oxigen a radicalilor liberi triaril-metilici (v. mai sus), soluțiile acestor compuși nu pot fi preparate și mînuite decît în aparate complet izolate de atmosferă. Combinarea cu oxigenul este o reacție înlănțuită:

$$Ar_3C\cdot + O_2 \longrightarrow Ar_3C—O—O\cdot$$



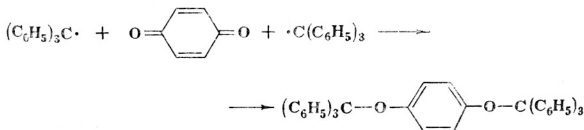
$$Ar_3C—O—O\cdot + \text{Dimer} \longrightarrow Ar_3C—O—O—CAr_3 + Ar_3C\cdot$$

Reacția cu oxigenul se utilizează pentru recunoașterea și dozarea radicalilor liberi triaril-metil.

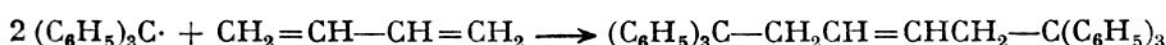
În prezența pirogalolului (un antioxidant, v. p. 258), reacția ia un alt curs, căci radicalul peroxidic extrage un atom de hidrogen din pirogalol și dă cantitativ hidroperoxidul $(C_6H_5)_3COOH$. Reacția a doua a lanțului nu se mai produce, ci fiecare radical trifenilmetil ce ia naștere prin disocierea spontană a dimerului reacționează imediat cu oxigenul și apoi cu antioxidantul. Cea mai lentă dintre aceste reacții este disocierea dimerului care devine, în această variantă, reacția determinantă de viteză. De aceea, viteza totală de reacție este mult mai mică decît în autoxidarea înlănțuită (K. Ziegler).

Studiul acesta este interesant și prin aceea că dezvăluie modul de acțiune al antioxidantului: acesta distruge radicalul hidroperoxidic, ROO·, și nu hidroperoxidul ROOH.

3. *Reacții de adiție.* Chinona adiționează radicali trifenilmetil, dînd un eter al hidrochinonei:

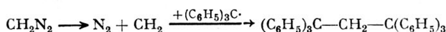


Trifenilmetilul nu reacționează cu alchenele simple, dar se adiționează în 1,4 la diene:



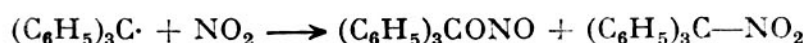
$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot + CH_2{=}CH—CH{=}CH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C—CH_2CH{=}CHCH_2—C(C_6H_5)_3$$

Diazometanul se adiționează, descompunîndu-se probabil intermediar în metilenă liberă, și dă hexafenilpropan:



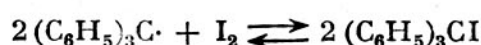
$$CH_2N_2 \longrightarrow N_2 + CH_2 \xrightarrow{+(C_6H_5)_3C\cdot} (C_6H_5)_3C—CH_2—C(C_6H_5)_3$$

Trifenilmetilul reacționează cu alți radicali liberi, unindu-se cu ei. La fel se comportă și față de oxidul de azot și de hipoazotidă, care au caracter de radical liber (număr impar de electroni):



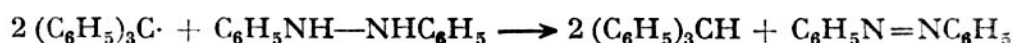
$$(C_6H_5)_3C\cdot + NO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3CONO + (C_6H_5)_3C—NO_2$$

Clorul și bromul se adiționează dînd trifenilclormetan și trifenilbrommetan. Adiția iodului este însă reversibilă:

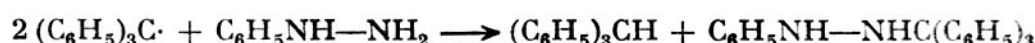


$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot + I_2 \rightleftharpoons 2\,(C_6H_5)_3CI$$

4. *Reacția de extragere de hidrogen* din hidrocarburi, caracteristică pentru radicalii alchilici, nu se produce la radicalii triaril-metil, din cauza reactivității prea mici a acestora. Acești radicali pot însă extrage atomii de hidrogen mult mai reactivi, din hidrazinele organice:

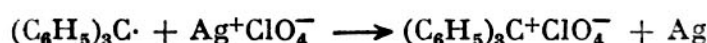


$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot + C_6H_5NH\text{—}NHC_6H_5 \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_3CH + C_6H_5N{=}NC_6H_5$$



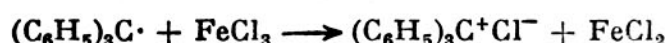
$$2\,(C_6H_5)_3C\cdot + C_6H_5NH\text{—}NH_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3CH + C_6H_5NH\text{—}NHC(C_6H_5)_3$$

5. *Reacții de transfer de electroni.* Întocmai ca metalele cu potențial negativ mare, radicalii liberi triaril-metil reduc sărurile de mercur, argint, aur sau platină, punînd metalul în libertate:



$$(C_6H_5)_3C\cdot + Ag^+ClO_4^- \longrightarrow (C_6H_5)_3C^+ClO_4^- + Ag$$

De asemenea reduc clorura ferică la clorură feroasă:

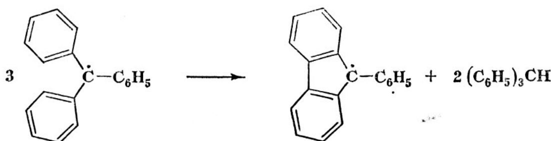


$$(C_6H_5)_3C\cdot + FeCl_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3C^+Cl^- + FeCl_2$$

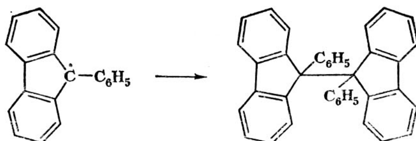
Radicalul trifenilmetil poate funcționa și ca acceptor de electroni. În soluție de benzen-eter reacționează cu sodiu metalic sau cu amalgam de sodiu și dă trifenilmetil-sodiul de culoare roșie-închis:

$$(C_6H_5)_3C\cdot + Na\cdot \longrightarrow (C_6H_5)_3C{:}^-Na^+$$

6. Lumina decolorează soluțiile de trifenilmetil provocînd o reacție de disproporționare, de același tip cu cea întîlnită la radicalii liberi cu viață scurtă: un radical trifenilmetil pierde doi atomi de hidrogen pe care-i primesc alți doi radicali și dau trifenilmetan. Primul radical trece în radicalul fenilfluorenil, care se dimerizează:



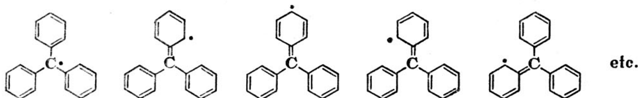
Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al dimerului radicalului fenilfluorenil marcat cu ^{13}C la atomul central arată că acest radical dimerizează în alt mod decît radicalul trifenilmetil (H. A. Staab, 1971):



Pînă în prezent acesta este singurul dimer al unui radical triaril-metil la care structura de hexaaril-etan este riguros dovedită.

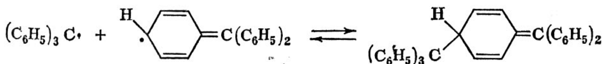
Din cele de mai sus reiese că reacţiile radicalilor liberi triaril-metil sînt de aceeaşi natură cu ale radicalilor liberi cu viaţa scurtă, dar cei dintîi sînt mult mai puţin reactivi.

Structura radicalilor de echilibru. 1. Reactivitatea (relativ) redusă (stabilitatea mărită) a radicalilor liberi triaril-metil, în comparaţie cu radicalii alchil simpli, se datoreşte conjugării electronului impar cu electronii π ai celor trei nuclee aromatice. Prin aceasta electronul impar nu mai este localizat la atomul central, ci face parte dintr-un sistem de orbitali moleculari extinşi (E. Hückel, 1933; L. Pauling 1933), ceea ce se poate reprezenta prin structuri limită de felul celor următoare:



Conform unui calcul mecanic cuantic, densitatea electronului radicalic este maximă la atomul central (cca. 30%), restul fiind dispersat între cele nouă poziţii *orto* şi *para* ale inelelor benzenice. Faptul acesta este confirmat de spectrul de rezonanţă electronică de spin al radicalului trifenilmetil (cu izotop ^{13}C la atomul central), o metodă care permite să se determine densităţile de electroni în diferitele regiuni ale sistemelor conjugate (F. C. Adam şi S. I. Weissman, 1958).

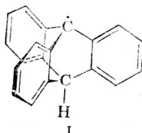
Faptul că prin delocalizarea electronului necuplat, acesta apare într-o oarecare măsură şi în poziţia *para* a inelelor benzenice explică reacţia de dimerizare a radicalului trifenilmetil, care poate fi înţeleasă astfel:



Cauza pentru care la dimerizarea radicalilor trifenilmetil (sau a altor radicali aril-metil asemănători) nu se obţin aril-etani, deşi densitatea electronică este maximă la atomul central, este de natură sterică. La apropierea a doi radicali trifenilmetil cu atomii de carbon centrali unul spre altul apar împiedicări mari. Această împiedicare este mult micşorată dacă atacul centrului radicalic are loc în poziţia *para* a unuia dintre nucleele aromatice, ca în schema de mai sus. Dacă în această poziţie se găseşte o grupă voluminoasă (de ex. *terţ*-butil), reacţia de dimerizare este complet împiedicată, iar radicalii respectivi sînt stabili chiar în stare solidă.

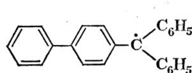
2. Stabilitatea radicalilor trifenilmetil este determinată de conjugarea electronului necuplat, cu grupele aril, care necesită coplanaritatea sistemului. Acest lucru reiese clar din faptul că

radicalul tripticil (I)[1], în care cele trei nuclee benzenice sînt împiedicate să adopte o poziție plană, nu se formează prin tratarea compusului bromurat corespunzător cu metale. Radicalul I a putut fi obținut din peroxidul acidului carboxilic corespunzător (prin metoda generală, p. 375) și se comportă ca un radical liber cu viață scurtă foarte reactiv, ce extrage atomi de hidrogen din dizolvant, dînd tripticen (P. D. Bartlett, 1950; v. vol. II).

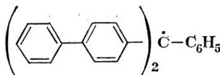


I

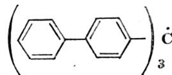
Stabilitatea radicalilor triaril-metil. Conform celor de mai sus, mărirea posibilităților de conjugare trebuie să crească tendința de disociere a dimerilor, respectiv stabilitatea radicalilor triaril-metil. Experiența confirmă această prevedere a teoriei. Înlocuirea grupelor fenil cu α- sau β-naftil, mărește mult tendința de disociere. Cel mai clar apare acest efect la următorii bifenililmetili (W. Schlenk, 1910):



15%; portocaliu



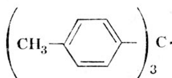
80%; roșu



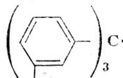
100%; violet

Ultimul dintre acești radicali, tribifenililmetilul, este complet neasociat chiar în stare solidă (pulbere cristalină, verde-închis, extrem de nestabilă, p.t. 186°) după cum s-a stabilit prin metoda susceptibilității magnetice.

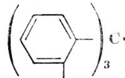
Introducerea de substituenți la nucleele benzenice din trifenilmetil mărește întotdeauna stabilitatea radicalului, indiferent de natura substituentului. Influența grupei metil asupra gradului de disociere este dependentă de poziția acestei grupe în nucleul aromatic:



16%



40%



87%

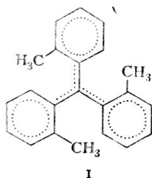
Creșterea enormă a gradului de disociere, cînd grupa metil se află în poziția *meta* și mai ales în poziția *orto*, dovedește o influență de natură sterică.

Grupele metil din pozițiile *orto* ale inelelor benzenice interferează cu atomii de hidrogen vecini, făcînd astfel imposibilă configurația plană a mole-

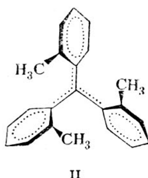
---

[1] Obținut prima oară din aductul dien al antracenului cu chinona (v. p. 362) printr-o succesiune de mai multe reacții (P. D. Bartlett, 1942).

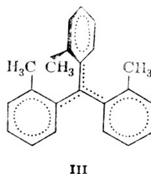
culei (I). De aceea fie toate trei inelele benzenice sînt rotite în plan cu un anumit unghi (II), fie două inele sînt coplanare, iar al treilea este perpendicular pe planul acestora (III):



I

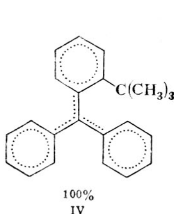


II

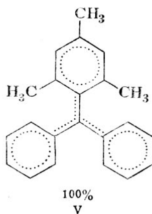


III

Datorită acestei orientări a inelelor, energia de conjugare scade, după cum arată calculul, la cca. o treime din aceea a radicalului trifenilmetil nesubstituit. Totuși, contrar așteptărilor, gradul de disociere nu scade, ci crește, uneori pînă la disocierea totală. Din cauza formei radicalului, acesta nu se poate apropia cu atomul central de poziția *para* a nucleului aromatic dintr-un alt radical. O singură grupă *terț*-butil, deosebit de voluminoasă, într-o poziție *orto* a unuia din inelele radicalului trifenilmetil (IV) ajunge pentru a suprima orice tendință de asociere. De asemenea sînt complet neasociați radicalii mesitil-difenil-metil (V):



100%
IV

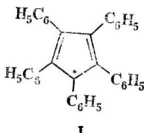


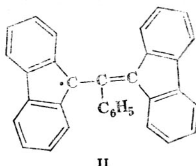
100%
V

Reacția de dimerizare poate fi împiedicată, după cum s-a arătat mai înainte, și prin introducerea unor substituenți voluminoși în poziția *para*.

Alte tipuri de radicali liberi stabilizați prin conjugare. Radicalul pentafenil-ciclopentadienil (I), de culoare roșie, este remarcabil prin absența oricărei tendințe de a asocia, constatată prin măsurători magnetice. (Cu oxigenul reacționează însă repede; K. Ziegler, 1925.) Stabilitatea mare a acestui radical se datorește conjugării puternice (cinci structuri limită cu electronul impar

pe rînd la cei cinci atomi ai ciclului central și alte 15 structuri fulvenice, cu electronul în pozițiile *o*, *o*, *p* ale nucleelor benzenice).





I II

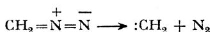
Radicalul II (α,γ-bis-difenilen-β-fenilalil) este un radical alil (p. 377), stabilizat prin substituirea cu nuclee aromatice. Remarcabile sînt lipsa oricărei tendințe de a dimeriza și de a se combina cu oxigenul (C. F. Koelsch, 1957).

Se mai cunosc radicali liberi stabilizați prin conjugare, în care sistemul conjugat cuprinde și atomi de oxigen, azot, sulf și alte elemente (v. p. 495 și 589; v. și vol. II „Semichinonele").

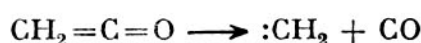
3. CARBENE

Asemănători radicalilor liberi prin marea lor reactivitate și prin neutralitatea lor electrică, dar diferiți prin structura lor, sînt intermediarii nestabili numiți *carbene*, derivînd de la carbonul bivalent.

Metilena sau *carbena*, $:CH_2$, se formează prin descompunerea termică sau fotochimică a diazometanului și a cetenei, în tuburi de cuarț (T. G. Pearson, 1938):



$$CH_2=\overset{+}{N}=\overset{-}{N} \longrightarrow :CH_2 + N_2$$



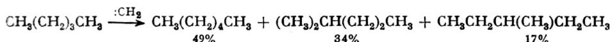
$$CH_2=C=O \longrightarrow :CH_2 + CO$$

Metilena a fost decelată prin tehnica oglinzilor metalice (p. 373; ea face să dispară oglinzile de Se, Te, As și Sb, nu însă pe acelea de Zn, Cd, Pb, Tl și Bi). Cu oglinda de telur, formează politeluro-formaldehidă, $(CH_2Te)_n$. Viața metilenei este mult mai lungă decît a radicalului metil, concentrația în gaz nesuferind nici o scădere la străbaterea unui tub de 80 cm, timp de 0,05 s, în dispozitive experimentale asemănătoare celor folosite la obținerea radicalului metil. Reacția normală de stabilizare a metilenei, în fază gazoasă, este dimerizarea la etenă.

Prin iradierea diazometanului cu lumină ultravioletă în soluție eterică, se formează metilenă care, în parte se transformă în *polimetilenă*, $(CH_2)_n$, în parte, reacționează cu eterul, dînd eteri superiori (H. Meerwein, 1942):

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \xrightarrow{:CH_2} CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2OCH(CH_3)CH_3 \text{ etc.}$$

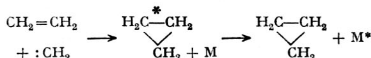
Metilena este considerată ca „reactivul cel mai neselectiv din chimia organică". Produsă (prin descompunerea fotochimică a diazometanului), în soluție de *n*-pentan, reacționează cu acesta dînd următorii compuși (W. von E. Doering, 1956):



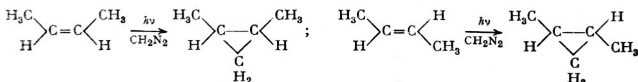
$$CH_3(CH_2)_3CH_3 \xrightarrow{:CH_2} \underset{49\%}{CH_3(CH_2)_4CH_3} + \underset{34\%}{(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3} + \underset{17\%}{CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3}$$

Distribuția statistică, într-o reacție complet neselectivă ar fi: 50:33,3:16,7. Faptul că ciclopentanul, tratat în mod asemănător, dă numai metilciclopentan și nu ciclohexan, dovedește că metilena reacționează numai cu legătura CH și nu reacționează cu legătura C—C.

Metilena, obținută prin fotoliza cetenei în fază gazoasă, are o căldură de formare de cca. 80 kcal/mol. La întîlnire cu o moleculă de etenă, formează ciclopropan ce conține energie (vibratorie) în exces (*) față de energia medie a moleculelor gazului (o așa-numită „moleculă caldă"). Din cauza aceasta, ciclopropanul format se izomerizează imediat dînd propenă. Dacă însă sînt prezente moleculele unui gaz inert (M), ce preiau cca. 15 kcal/mol, se poate izola ciclopropan (G. B. Kistiakowsky, 1956; H. M. Frey, 1957):



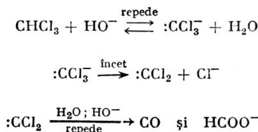
Adiția carbenelor la dubla legătură a alchenelor este una din reacțiile cele mai importante pentru obținerea inelului ciclopropanic (p. 234). Adiția are loc stereospecific: din *cis*-2-butenă se formează, cu metilenă obținută prin fotoliza diazometanului, aproape numai *cis*-1,2-dimetilciclopropan; din *trans*-2-butenă se formează *trans*-1,2-dimetilciclopropan, alături de produși ai reacției de intercalare a carbenei, $:CH_2$, între atomii C și H ai legăturilor CH (2-pentenă și trimetiletenă):



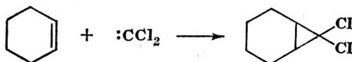
Ciclohexena tratată similar dă norcaran (40%, alături de metilciclohexene izomere). Despre reacția benzenului cu diazometan și cu ester diazoacetic v. p. 307. Esterul diazoacetic se descompune cu formare de carbenă atît fotochimic cît și sub acțiunea catalitică a clorurii sau bromurii cuproase. În această ultimă reacție, carbena nu este destul de reactivă pentru a se adiționa la benzen (probabil din cauza unei legături complexe cu metalul), dar reacționează cu alchenele.

Norcaran

Dihalo-carbene. Măsurători cinetice au arătat că hidroliza bazică a cloroformului, în care se formează oxid de carbon și ioni de formiat, decurge prin intermediul unei diclorcarbene (Y. Sakamoto, 1936; J. Hine, 1950):

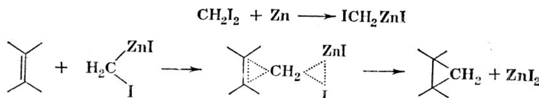


Formarea intermediară a dihalo-carbenelor, în această reacție, a fost dovedită prin captarea lor cu alchene (Doering, 1954):



Randamentul este de cca. 60%, iar cu bromoform atinge 75%.

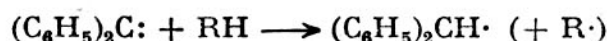
Nu întotdeauna formarea unui inel ciclopropanic este o dovadă pentru apariția intermediară a unei carbene. Astfel sinteza mult utilizată pentru obținerea de derivați ciclopropanici, din alchene, iodură de metilen și zinc (H. E. Simmons și R. D. Smith, 1958), decurge probabil printr-o stare de tranziție complexă:



Prin acest mecanism se explică stereospecificitatea reacției.

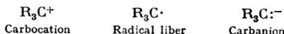
Structură. La atomul de carbon al carbenelor există doi orbitali ce nu participă la legături covalente și doi electroni. Aceștia pot ocupa ambii unul din orbitali, în care caz au spin opus (stare singlet), sau pot ocupa fiecare cîte un orbital, adoptînd spin paralel (stare triplet). Starea triplet este mai stabilă decît starea singlet, dar există probabil și aici, ca și în fenomenele spectrale, o restricție pentru trecerea singlet → triplet (v. p. 364). S-a emis ipoteza că numai în stare singlet carbena se adiționează stereospecific la dubla legătură a alchenelor, în timp ce carbenele în stare triplet se adiționează nestereospecific (P. Skell, 1956). Adiția stereospecifică a carbenei singlet se explică prin caracterul ei electrofil (orbital vacant), ceea ce permite o stare de tranziție de trei centre.

S-a dovedit spectroscopic că metilena formată prin fotoliza diazometanului este singlet (G. Herzberg, 1959). Metilena produsă prin descompunerea catalitică a diazometanului cu pulbere de cupru este probabil triplet, căci se adiționează nestereospecific și totodată dă numai reacții de adiție la duble legături și nu dă reacții de intercalare la legături CH (G. S. Hammond, 1962). Difenilcarbena (fotochimic din difenildiazometan) se comportă ca un diradical, căci extrage hidrogen din dizolvant și dă un monoradical (care apoi se stabilizează prin dimerizare):



X. CATIONI ŞI ANIONI ORGANICI

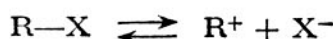
Cercetarea mecanismelor reacţiilor organice duce la concluzia că, în afară de radicalii liberi, există şi alte tipuri de intermediari nestabili, cu valenţă anormală, şi anume *ioni pozitivi*[1] numiţi *carbocationi* şi *ioni negativi* sau *carbanioni*. Carbocationii posedă un orbital vacant, la un atom de carbon; carbanionii posedă un orbital ocupat cu o pereche de electroni neparticipanţi (R = o grupă alchil, aril sau H):



Ca şi în clasa radicalilor liberi, se cunosc carbocationi şi carbanioni cu viaţă lungă, stabilizaţi prin conjugare, şi alţii cu viaţă scurtă, prea reactivi pentru a apărea în concentraţie mare în amestecurile de reacţie. Ne vom ocupa, în cele ce urmează, întîi de carbocationi.

Carbocationii cu viaţă lungă, cum este cationul trifenilmetil, erau cunoscuţi încă din perioada clasică a chimiei organice. Apariţia carbocationilor cu viaţă scurtă, ca intermediari în reacţii chimice, a fost propusă mai tîrziu pentru a explica anumite particularităţi chimice, cinetice şi stereochimice ale acestor reacţii. În prezent, existenţa acestor cationi organici în soluţie este în afară de orice discuţie; există în acest sens nenumărate dovezi atît de natură chimică, cît şi fizică (observarea directă a unor specii cationice prin spectroscopie în ultraviolet sau rezonanţă magnetică nucleară).

Reacţii de formare ale carbocationilor. 1. *Formarea de carbocationi prin disociere electrolitică.* Unii compuşi organici, deşi neionizaţi în stare pură, disociază în dizolvanţi potriviţi:



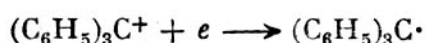
Se comportă în modul acesta unii compuşi halogenaţi (X = Cl, Br sau I) şi unii esteri de acizi tari, sulfaţi ($X = OSO_3H$) sau aril-sulfonaţi ($X = O_3SAr$). Carbocationii iau naştere printr-o disociere electrolitică în adevăratul sens al cuvîntului, adică prin ruperea heterolitică a unei covalenţe. Compuşii RX de acest tip diferă de electroliţii obişnuiţi (ca NaCl, CH_3CO_2Na) care sînt ionizaţi şi în stare solidă. De aceea s-a dat celor dintîi numele de *pseudoelectroliţi*.

[1] După o propunere veche (A. Baeyer, 1902), ionii pozitivi ai carbonului erau numiţi şi *ioni de carboniu*. Această denumire este însă nepotrivită, deoarece terminaţia oniu sugerează o stare de valenţă superioară (de ex. ioni de amoniu, oxoniu etc.). S-a propus recent (G. A. Olah, 1972) ca ionii clasici ai carbonului (în care atomul de carbon este tricoordinat) să se numească *ioni de carbeniu*, iar denumirea ioni de carboniu să se păstreze numai pentru ionii pozitivi neclasici (carbonul tetra- sau pentacoordinat, v. p. 478). Termenul de carbocationi poate fi folosit pentru orice tip de ioni pozitivi ai carbonului.

a. Reacția de disociere formulată mai sus este reacția elementară esențială, determinantă de viteză, a substituției nucleofile unimoleculare (SN1) la carbonul saturat (p. 186). Nu toți compușii halogenați disociază în modul acesta. Disocierea depinde în primul rînd de natura radicalului R (v. p. 429); ea mai depinde de natura dizolvantului și a catalizatorilor electrofili prezenți.

b. Disocierea este deosebit de ușor de observat la trifenilclormetan, fiindcă acest compus dă naștere unor cationi în concentrație mare. Trifenilclormetanul, $(C_6H_5)_3CCl$, este o substanță cristalizată, incoloră, insolubilă în apă, ușor solubilă în dizolvanții organici. Soluțiile în dizolvanți nepolari (benzen, cloroform, acetat de etil) sînt incolore și neconducătoare. Soluția în bioxid de sulf lichid este intens *galbenă* și conduce curentul electric. Culoarea este aceea a carbocationului trifenilmetil.

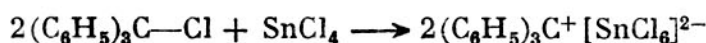
Prin electroliza acestei soluții se depune, la catod, radicalul liber trifenilmetil (P. Walden, 1902):



$$(C_6H_5)_3C^+ + e \longrightarrow (C_6H_5)_3C\cdot$$

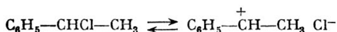
Gradul de disociere determinat conductometric (100 α) este: 3,2 % (în soluție 0,1 *m*), 7,4 % (0,01 *m*) și 21 % (0,001 *m*). O mare parte din ionii trifenilmetil și clor rămîn alipiți în soluție de SO_2, ca *perechi de ioni* (acestea nu conduc curentul electric, dar sînt decelabile colorimetric) (Y. Pocker, 1959). Trebuie să se distingă deci între *ionizare* și *disociere*. Astfel, percloratul de trifenilmetil este complet ionizat în SO_2 lichid, dar numai parțial disociat. Sînt de asemenea colorate și conducătoare soluțiile de trifenilclormetan în cresol, nitrometan și acetonă. Nitrometanul, avînd o constantă dielectrică mare ($\varepsilon = 37$), separă mai bine ionii decît bioxidul de sulf ($\varepsilon = 12$). În soluție de nitrometan, ionizarea trifenilclormetanului este mai puțin avansată decît în SO_2 lichid, dar această soluție nu conține perechi de ioni, toți ionii sînt în stare liberă.

c. Tratat, în dizolvanți neionizanți, cu unele halogenuri metalice neionizate și incolore, ca $SnCl_4$, $SbCl_5$, $SnCl_2$, $TiCl_4$ și $HgCl_2$, dar dotate cu o mare tendință de a lega coordinativ ioni de clor, trifenilclormetanul ionizează prin formarea de complecși. Formarea unui complex ionizat se recunoaște prin apariția culorii și a conductibilității electrice (F. Kehrmann; J. F. Norris; M. Gomberg, 1901):



$$2(C_6H_5)_3C{-}Cl + SnCl_4 \longrightarrow 2(C_6H_5)_3C^+[SnCl_6]^{2-}$$

d. Alți compuși halogenați disociază în mod similar, dar cationii apar în concentrație mult mai mică (echilibrul de disociere fiind deplasat spre stînga) și sînt mai puțin stabili. Pentru a recunoaște ionizarea, trebuie să se recurgă, în acest caz, la alte metode. Astfel, *clorura de feniletil*, optic activă (levogiră) în dizolvanți nepolari, își pierde încet activitatea optică la dizolvare în lichide cu putere mare de solvatare, cum sînt bioxidul de sulf sau acidul formic anhidru. În acești dizolvanți are o loc o disociere reversibilă:

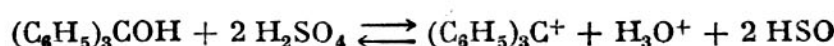


$$C_6H_5{-}CHCl{-}CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3\ Cl^-$$

Carbocationul rezultat, avînd configurație plană, este optic inactiv. La recombinarea cu ionul de clor, el dă naștere, cu egală probabilitate, clorurii de feniletil dextrogire și levogire, adică formei racemice.

Viteza cu care se produce racemizarea poate fi măsurată în cazul acesta cu polarimetrul; ea este egală cu viteza de disociere a clorurii. În dizolvanții în care clorura de feniletil nu se racemizează spontan, racemizarea poate fi catalizată de o serie de halogenuri anorganice (în ordinea activității: $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$ și $HgCl_2$), aceleași care formează complecși ionizați și cu clorura de trifenilmetil (M. Polanyi, 1933; H. Böhme, 1935).

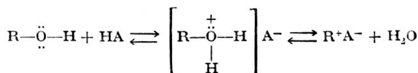
2. *Formarea de carbocationi prin acţiunea acizilor tari asupra alcoolilor.* *a.* Ca şi în cazurile descrise mai sus, această reacţie se observă mai uşor în cazul formării unor carbocationi stabilizaţi prin conjugare, cum este cationul trifenilmetil. Astfel *trifenilmetanolul*, $(C_6H_5)_3COH$, o substanţă incoloră şi neutră, formînd soluţii incolore în dizolvanţii nepolari, se dizolvă în acid sulfuric concentrat, dînd o soluţie galbenă-portocalie (A. Baeyer, 1902). Spectrul de absorbţie al acestei soluţii este identic aceluia al soluţiei de trifenilclormetan în bioxid de sulf, culoarea ambelor soluţii datorîndu-se aceluiaşi carbocation trifenilmetil. Formarea acestui ion, la dizolvarea trifenilmetanolului în acid sulfuric conc., a fost stabilită şi pe cale crioscopică, depresiunea punctului de topire fiind de patru ori mai mare decît la dizolvarea unui neelectrolit (alcoolii simpli produc o depresiune triplă; v. şi p. 211). Aceasta indică o ionizare totală conform ecuaţiei:


$$(C_6H_5)_3COH + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C^+ + H_3O^+ + 2\,HSO$$

Aceeaşi soluţie sulfurică a carbocationului trifenilmetil se obţine şi prin dizolvarea trifenilclormetanului în acid sulfuric conc. După cum se vede, acest compus halogenat se comportă ca un electrolit adevărat (se degajă HCl ca în reacţia dintre NaCl şi H_2SO_4). Soluţiile conţinînd carbocationi trifenilmetil în acid sulfuric sau acid percloric sînt stabile; diluate cu apă, ele precipită însă imediat trifenilmetanol.

S-a putut prepara *percloratul de trifenilmetil*, sub formă de cristale galbene, $(C_6H_5)_3C^+ClO_4^-$, stabile în absenţa apei.

b. Reacţia alcoolilor cu acizii tari decurge în doi timpi: alcoolul leagă întîi un proton cedat de acid şi dă *acidul conjugat* respectiv (o sare de oxoniu). Astfel, dacă se introduce HBr uscat în alcool neopentilic (v. p. 468), acesta absoarbe exact un mol de acid. Acidul legat poate fi îndepărtat printr-un curent de gaz inert sau prin spălare cu apă, recuperîndu-se alcoolul neschimbat (F. Whitmore). La slabă încălzire, acidul conjugat al alcoolului se descompune, formînd carbocationi şi apă:

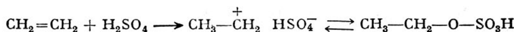

$$R—\ddot{O}—H + HA \rightleftarrows \left[R—\overset{+}{O}(H)—H\right]A^- \rightleftarrows R^+A^- + H_2O$$

În cazul cînd carbocationul format, R^+, nu este stabilizat prin conjugare, el suferă imediat transformări chimice. Una dintre acestea este chiar formarea unei covalenţe între R^+ şi A^-, ducînd la RA (v. mai departe alte reacţii de stabilizare).

3. *Formarea de carbocationi prin adiţie de protoni la dubla legătură alchenică. a.* Una din reacţiile normale ale alchenelor este adiţia de protoni cedaţi de acizii tari (R = alchil sau H):

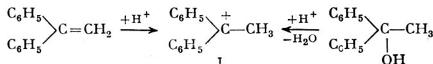
$$R_2C{=}CR_2 + HA \longrightarrow H—CR_2—\overset{+}{C}R_2\ A^-$$

Carbocationii rezultați, în special dacă sînt primari sau secundari, se stabilizează prin reacții chimice, de ex. formînd o legătură covalentă cu anionul (p. 253):



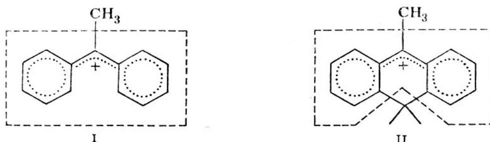
$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3{-}\overset{+}{C}H_2\ \ HSO_4^- \rightleftarrows CH_3{-}CH_2{-}O{-}SO_3H$$

b. **Cationii terțiari, în special fenilmetilii, sînt mai stabili. Prin dizolvare în acid sulfuric, 1,1-difeniletena formează un carbocation identic cu cel obținut, prin același tratament, din alcoolul 1,1-difeniletilic, căci spectrele lor de absorbție în vizibil și ultraviolet sînt identice:**



La diluare cu apă se regenerează difeniletena.

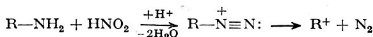
În concordanță cu aceasta, spectrul carbocationului I este identic cu spectrul cationului II, ce ia naștere din 9-metilantracen și acid sulfuric. În acești doi ioni, sistemul de electroni π ce absoarbe lumina (încadrat cu linii întrerupte) este același (V. Gold, 1952; M. C. R. Symons, 1958):



c. **Nu numai carbocationii stabilizați prin conjugare cu nuclee aromatice, ca cei menționați mai sus, ci și unii carbocationi terțiari alilici, aciclici și ciclici sînt suficient de stabili, în soluție de acid sulfuric, pentru a li se determina spectrul de absorbție în ultraviolet (N. C. Deno, 1964). Au fost obținute, în stare cristalizată, săruri de carbocationi secundari și terțiari ca $(CH_3)_3C^+[SbF_6]^-$ (G. Olah, 1964).**

d. **Ionii rezultați din hidrocarburi aromatice și acizi tari, precum și ionii similari ce iau naștere ca intermediari în reacția Friedel-Crafts (p. 336), aparțin aceleiași clase de compuși.**

4. *Formarea de carbocationi prin descompunerea cationilor de diazoniu.* În reacția dintre aminele primare și acidul azotos se formează intermediar săruri de diazoniu care, în cazul aminelor primare alifatice (p. 563), sînt extrem de nestabile; prin eliminare de azot, ele formează carbocationi:



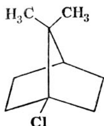
$$R{-}NH_2 + HNO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+H^+} R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N: \longrightarrow R^+ + N_2$$

Aminele primare aromatice dau naștere unor ioni de diazoniu mai stabili, dar care în anumite condiții se descompun în mod similar (p. 600).

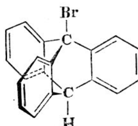
5. Alte clase de carbocationi, conținînd oxigen, se obțin prin acțiunea acizilor protici tari și a catalizatorilor electrofili asupra aldehidelor, cetonelor, acizilor carboxilici, a esterilor și a clorurilor acide, după cum se va arăta la locul potrivit.

Structura carbocationilor. 1. În carbocationi, un atom de carbon posedă un orbital vacant; în consecință cele trei legături σ ale acestui atom de carbon sînt hibridizate sp^2. Conform teoriei mecanic-cuantice, un asemenea ion are *configurație plană* (p. 69). Sînt indicații experimentale puternice în sprijinul acestei prevederi. Una dintre acestea, racemizarea clorurii de feniletil, în SO_2 lichid, a fost menționată mai sus.

Configurația plană pare să fie indispensabilă pentru existența carbocationilor. Astfel, clorura de 1-apocamfil (I) nu elimină halogenul la tratare cu **azotat de argint** (v. p. 193) (și nu reacționează nici cu hidroxidul de potasiu alcoolic). **De** asemenea, bromtripticenul (II) arată o completă lipsă de reactivitate, în condițiile în care alte halogenuri de alchili terțiari dau naștere la carbocationi. Spre deosebire de halogenurile de trifenilmetil, bromtripticenul nu se colorează la dizolvare în bioxid de sulf lichid, iar soluția obținută este neconducătoare. 1-Hidroxitripticenul (compusul II, cu HO în loc de Br) nu se colorează la dizolvare în H_2SO_4, deci nu se formează un carbocation conjugat (P. D. Bartlett, 1950):



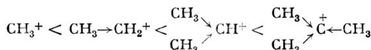
I



II

Comportarea aceasta anormală se datorește structurilor rigide ale acestor compuși, care nu permit coplanaritatea legăturilor la atomul „cap de punte" și împiedică astfel ionizarea. (Compușii aceștia prezintă de asemenea o foarte redusă reactivitate în condițiile mecanismului SN2. Aceasta se explică prin imposibilitatea reactantului nucleofil, Y^-, de a ataca atomul de carbon „cap de punte" pe la spate; v. p. 196.)

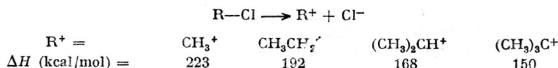
2. *Stabilitatea carbocationilor.* Cel mai nestabil dintre toți carbocationii este cationul metil, CH_3^+. Înlocuirea atomilor de hidrogen din acest ion cu grupe metil (sau cu alți alchili) duce la carbocationi din ce în ce mai stabili. Grupele metil, respingătoare de electroni (p. 51), reduc sarcina pozitivă a atomului central împrăștiind-o la periferia ionului, un efect asemănător conjugării (v. și hiperconjugarea, p. 80). În consecință, stabilitatea carbocationilor crește în ordinea:



$$CH_3^+ < CH_3{\rightarrow}CH_2^+ < \begin{matrix} CH_3\searrow \\ CH_3\nearrow \end{matrix} CH^+ < \begin{matrix} CH_3\searrow \\ CH_3\nearrow \end{matrix} \overset{+}{C}{\leftarrow}CH_3$$

Această succesiune a stabilității carbocationilor rezultă clar din cinetica reacțiilor de substituție nucleofilă ale halogenurilor de alchil corespunzînd acestor ioni (p. 429).

Cu ajutorul spectrometrului de masă se pot determina potenţialele de ionizare ale radicalilor alchil şi din acestea se pot calcula căldurile de reacţie, ΔH, ale reacţiilor de ionizare ale halogenurilor de alchil, în fază gazoasă. Pentru următoarele halogenuri de alchil s-au găsit valorile (D. P. Stevenson):



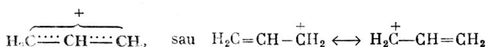
$$R{-}Cl \longrightarrow R^+ + Cl^-$$

R^+ =	CH_3^+	$CH_3CH_2^+$	$(CH_3)_2CH^+$	$(CH_3)_3C^+$
ΔH (kcal/mol) =	223	192	168	150

Carbocationul terţiar, în fază gazoasă, este deci mai stabil cu 42 kcal, iar carbocationul secundar cu 24 kcal decît ionul primar. În soluţie, aceste diferenţe sînt evaluate la 33 şi 22 kcal (A. G. Evans, 1946).

După cum se vede, printre cationii acestei serii, cationul *terţ*-butil se formează cel mai uşor, fiind cel mai stabilizat prin difuzarea internă a sarcinii. Aceasta explică deosebirile de comportare chimică dintre ionii primari, secundari şi terţiari.

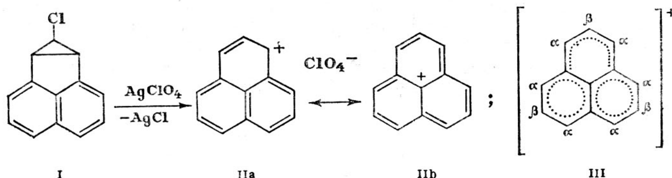
O stabilizare şi mai avansată se observă la carbocationii conjugaţi, cum este cationul alil, în care orbitalul p vacant se întrepătrunde cu orbitalul π al dublei legături vecine, formînd un orbital molecular extins:



$$H_2C\overset{+}{\cdots\cdots CH \cdots\cdots} CH_2 \quad \text{sau} \quad H_2C{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow H_2\overset{+}{C}{-}CH{=}CH_2$$

Stabilitatea deosebită a cationului trifenilmetil a fost semnalată mai sus, de asemenea şi culoarea sa. Acestea se datoresc sistemului de electroni π conjugat extins, implicînd toate cele trei nuclee benzenice şi atomul central (la fel ca la radicalii liberi, p. 387).

O delocalizare şi mai avansată a electronilor π se întîlneşte în polienele ciclice cu conjugare aromatică, cum sînt ionii de ciclopropeniliu şi de tropiliu, discutaţi înainte (p. 312, 319). Vom mai menţiona *ionul de perinafteniliu*, obţinut sub formă de perclorat stabil (galben în stare cristalizată, verde în soluţie alcoolică sau nitrometanică). Compusul acesta se formează la tratarea clorurii I, cu perclorat de argint, în nitrometan (R. Pettit, 1956):



Ionul de perinafteniliu poate fi formulat cu sarcina pozitivă la periferie (IIa; şase structuri limită echivalente) sau în centru (IIb, o structură limită), o situaţie care poate fi redată mai simplu prin formula III. Sînt posibili doi derivaţi monosubstituiţi, α şi β.

Cu cît un carbocation este mai puternic stabilizat prin conjugare, cu atît reactivitatea sa chimică este mai redusă. Se ştie, de ex., că trifenilclormetanul nu dă reacţia Friedel-Crafts cu benzen, spre a forma tetrafenilmetan, cationul trifenilmetil reacţionează însă cu fenolul.

Ionul de tropiliu, cu conjugare aromatică, este probabil carbocationul cel mai stabil cunoscut pînă în prezent.

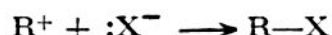
3. Rolul important al dizolvantului în reacţiile în care apar ca intermediari carbocationi a fost discutat în alt loc (p. 191). Prin imobilizarea unor molecule de dizolvant în jurul cationului, sarcina sa electrică este stabilizată prin difuzare pe o arie mai mare. O întrebare este dacă moleculele dizolvantului sînt atrase numai electrostatic de sarcina ionului (legături ion-dipoli) sau şi prin forţe mecanic cuantice, analoage covalenţei, dar la care participă ambii lobi ai orbitalului vacant. Ultimele joacă fără îndoială un rol important în solvoliză (Doering, 1953).

Prin măsurători cinetice s-a arătat că formarea carbocationilor în soluţie decurge, în unele condiţii, în două etape: ionizarea, ce duce la o *pereche de ioni*, R^+X^-, în care ionii nu sînt solvataţi şi se pot reîmpreuna, şi disocierea, în care ionii sînt despărţiţi prin moleculele dizolvantului (S. Winstein, 1956) (v. p. 479).

În sfîrşit, cercetările stereochimice au dus la concluzia că, cel puţin în unele cazuri, carbocationii nu au structura uzuală „clasică", cu sarcina localizată formal la un atom de carbon, ci posedă structuri „cu punte", prin participarea unei grupe vecine (v. p. 476).

Reacţiile carbocationilor. Carbocationii tind să se transforme în molecule sărace în energie (să se stabilizeze), prin reacţii în care orbitalul vacant se ocupă cu electroni. Sînt posibile două tipuri de asemenea reacţii (fiecare cu numeroase variante): 1. formarea de covalenţe cu reactanţi nucleofili şi 2. eliminarea unui proton sau unui fragment cu structură de carbocation şi formarea unei alchene. O a treia posibilitate constă într-o transpoziţie moleculară în care ia naştere un nou carbocation; acesta se stabilizează însă printr-una din primele două reacţii menţionate (v. „Transpoziţii moleculare", p. 467).

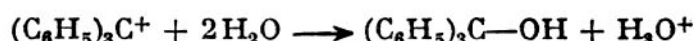
1. *Stabilizarea prin reactanţi sau dizolvanţi nucleofili. a.* Sînt cunoscute reacţiile carbocationilor cu molecule sau ioni posedînd o pereche de electroni neparticipanţi (substituţii nucleofile unimoleculare, SN1; v. p. 190 şi 429):



$$R^+ + :X^- \longrightarrow R{-}X$$

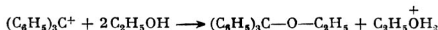
$$R^+ + :X{-}H \longrightarrow R{-}X + H^+$$

Afinitatea carbocationilor pentru reactanţii nucleofili este foarte mare. Chiar carbocationii stabilizaţi prin conjugare, cum este cationul trifenilmetil, reacţionează imediat la diluarea soluţiei acide, colorate, cu apă, precipitînd trifenilmetanolul incolor şi insolubil:



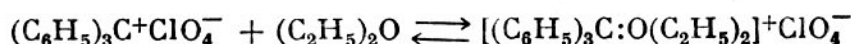
$$(C_6H_5)_3C^+ + 2H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}OH + H_3O^+$$

La diluarea soluţiei sulfurice a cationului trifenilmetil cu etanol se formează eterul etilic al trifenilmetanolului:

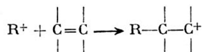


$$(C_6H_5)_3C^+ + 2C_2H_5OH \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}O{-}C_2H_5 + C_2H_5\overset{+}{O}H_2$$

Soluțiile colorate de perclorat de trifenilmetil, în nitrometan sau în anhidridă acetică, se decolorează la adăugarea de eter etilic; acesta se complexează probabil cu cationul:

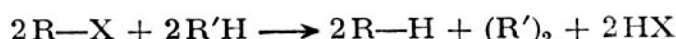


b. Carbocationii reactivi se adiționează la alchene, cu care formează carbocationi superiori (polimerizare cationică; p. 264 și 275):



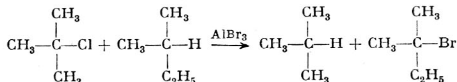
c. Alchilarea aromatică, prin metoda Friedel-Crafts și metodele similare, se încadrează în aceeași clasă de reacții (p. 337):

d. Transferul de ioni de hidrură. Afinitatea carbocationilor pentru electroni este atît de mare, încît ei reacționează chiar cu hidrocarburile saturate, din care extrag un atom de hidrogen împreună cu cei doi electroni ai săi, adică un ion de hidrură, $H:^-$. Astfel, prin tratarea unei halogenuri de alchil, RX, cu o halogenură de aluminiu, în prezența unei hidrocarburi saturate R'H (*n*-hexan sau ciclohexan), se formează hidrocarbura corespunzătoare RH (Nenițescu, C. N. Ionescu, A. Drăgan, 1931):

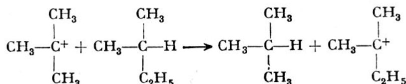


Halogenurile RX pot fi mult variate (halogenuri de alchil, cicloalchil, C_6H_5COCl etc.). Hidrocarbura donoare de hidrogen suferă transformări mai adînci, ducînd la un dimer $(R')_2$. Acestea pot fi evitate, scurtînd mult timpul de reacție.

Lăsînd în contact un timp scurt (0,001 s) clorură de *terț*-butil cu o soluție de bromură de aluminiu în izopentan, se produce un schimb rapid între halogen și hidrogen (și totodată între clor și brom) (P. D. Bartlett, 1944):



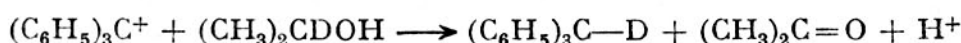
Sub acțiunea bromurii de aluminiu, clorura de *terț*-butil ionizează în $[AlBr_3Cl]^-$ și $(CH_3)_3C^+$. Acest carbocation extrage ionul de hidrură din izopentan, dînd un carbocation al izopentanului, care se combină cu Br^- cedat de $[AlBr_3Cl]^-$:



(Bromura de terţiar-amil nu poate fi izolată decît dacă timpul de contact dintre reactanţi este o fracţiune de secundă; la timpuri mai lungi, ea suferă transformări secundare.) Se va remarca analogia dintre această reacţie şi reacţia de extragere de hidrogen a radicalilor liberi.

După cum este uşor de prevăzut, cel mai uşor cedat, sub formă de ion de hidrură, este hidrogenul legat de un carbon terţiar, apoi cel legat de un carbon secundar, în sfîrşit cel legat de un carbon primar. Reacţia de transfer de ioni de hidrură este destul de frecventă, după cum se poate vedea din următoarele exemple. Ea explică multe din transformările suferite de alcani şi cicloalcani, sub influenţa acizilor tari şi a catalizatorilor electrofili.

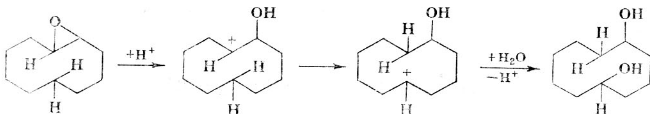
e. Carbocationii extrag ioni de hidrură nu numai din hidrocarburi, ci şi din eteri, alcooli etc. Trifenilmetanolul este redus la trifenilmetan de către alcoolul izopropilic, în prezenţa acidului sulfuric concentrat. Se formează întîi carbocationul trifenilmetil (v. mai sus), care extrage un ion de hidrură din alcool. Dovada că ionul de hidrură provine de la legătura CH (şi nu OH) a alcoolului şi nici din acidul sulfuric, s-a adus marcînd alcoolul cu deuteriu (P. D. Bartlett, 1956):



$$(C_6H_5)_3C^+ + (CH_3)_2CDOH \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}D + (CH_3)_2C{=}O + H^+$$

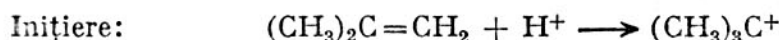
Ionul de trifenilmetil extrage un ion de hidrură din cicloheptatrienă, dînd ionul de tropiliu (p. 319) (H. J. Dauben, 1957).

f. Transfer transanular de ioni de hidrură a fost observat, de ex., în unele reacţii ale 1,2-diolilor, epoxizilor şi alcoolilor cicloalcanilor cu cicluri medii (V. Prelog; A. Cope, 1954). Tratînd, de ex., epoxizi ai cicloalcanilor cu acizi se obţin, pe lîngă 1,2-dioli, care sînt produşii normali de reacţie, şi dioli cu grupele HO în poziţii mai depărtate:

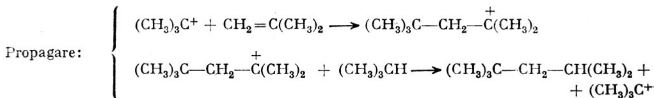


La ciclodecan, produsul principal este un *cis*-1,5-diol. Această reacţie, specifică cicloalcanilor cu inele medii, are loc şi la inele mai mici, dar cu randamente scăzute (2,4% *cis*-1,4-diol din 1,2-epoxicicloheptan şi numai 0,03% *trans*-1,4-diol din 1,2-epoxiciclohexan).

g. Alchilarea alcanilor cu alchene (de obicei a izobutanului cu izobutenă), aplicată în industria de petrol (v. formularea, p. 412), este o reacţie înlănţuită ionică prin carbocationi:



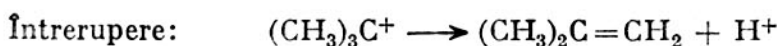
Iniţiere: $(CH_3)_2C{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow (CH_3)_3C^+$



Propagare:

$$(CH_3)_3C^+ + CH_2{=}C(CH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2$$

$$(CH_3)_3C{-}CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2 + (CH_3)_3CH \longrightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2 + (CH_3)_3C^+$$

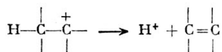


Întrerupere: $(CH_3)_3C^+ \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H^+$

După cum se vede, reacţia iniţială şi prima reacţie de propagare a lanţului sînt identice cu stadiile iniţiale ale reacţiei de polimerizare (p. 264). În a doua reacţie de propagare are loc transferul ionului de hidrură cedat de izobutan, cu regenerarea ionului de butil terţiar, propagator al lanţului.

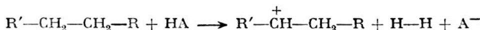
h. Reacțiile de izomerizare ale alcanilor și cicloalcanilor decurg de asemenea prin intermediul unor carbocationi și prin transfer intermolecular de ioni de hidrură (v. mecanismul p. 470).

2. *Stabilizarea carbocationilor prin eliminare. a.* Eliminarea unimoleculară (E1) a unui proton dintr-un carbocation este discutată în alt loc (p. 194; v. și p. 433):

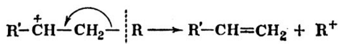


b. În mod similar se elimină un carbocation, în cursul tratării energice a alcanilor sau cicloalcanilor cu clorură de aluminiu parțial hidratată, care acționează ca un acid protic tare, $H[AlCl_3OH]$. Reacția aceasta stă la baza unui procedeu important al industriei de petrol, *cracarea catalitică*, cu mecanism complex. În acest procedeu au loc reacții cu caracter ionic, spre deosebire de cracarea termică, în care predomină reacții radicalice (p. 406).

Silicații complecși folosiți drept catalizatori în cracarea catalitică sînt acizi protici, cu anion macromolecular (p. 221). În reacția inițială, catalizatorul, HA, extrage un ion de hidrură din hidrocarbură, dînd naștere unei molecule de hidrogen:



Carbocationul format suferă o rupere în poziția β față de carbonul cu sarcină pozitivă, dînd o alchenă și un carbocation mai mic:



Ruperea se face mai ușor dacă R^+ este terțiar, mai greu dacă este secundar și mai greu încă dacă este primar. Radicalul inițial poate suferi însă izomerizări multiple pînă în momentul cînd R devine terțiar și se rupe mai ușor. De aceea, în cracarea catalitică se formează preferențial izoalcani.

Radicalul R^+ format extrage un ion de hidrură dintr-o nouă moleculă de hidrocarbură inițială, continuînd astfel lanțul de reacții. În reacția de întrerupere, R^+ restituie un proton catalizatorului A^-, dînd o alchenă. Un alt mod de stabilizare este prin ciclizare și aromatizare.

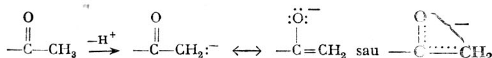
Despre carbanioni. După cum s-a arătat mai sus, compușii saturați trec, prin cedarea unui ion de hidrură, $H:^-$, sau a altor anioni, $X:^-$, în carbocationi; în mod similar ei se transformă prin pierderea unui proton, H^+, sau a altor ioni pozitivi, în *carbanioni*. În multe privințe, condițiile de formare și comportarea carbanionilor contrastează cu ale carbocationilor. Așa de ex., în timp ce formarea carbocationilor este facilitată și stabilitatea lor este mărită de substituenți respingători de electroni, formarea carbanionilor, prin cedarea unui proton unei baze, este ușurată, iar stabilitatea lor este mărită de substituenți X, atrăgători de electroni:

Din cauza aceasta, alcanii și cicloalcanii nu cedează protoni, în condiții normale, neexistînd baze destul de puternice pentru a-i accepta, iar fenilmetanii nu formează carbanioni decît cu bazele cele mai tari (v. p. 211). Mult mai ușor decît hidrocarburile saturate și aromatice cedează protoni, formînd carbanioni, unele hidrocarburi ce se află în condiții speciale de hibridizare (acetilenele, p. 289) sau de conjugare (ciclopentadiena, indenul și fluorenul, p. 316 și 370).

Carbanioni ai alcanilor simpli sînt conținuți în compușii organo-metalici, cum sînt compușii sodiului, magneziului etc. Totuși, deși acești compuși reacționează în general sub formă de carbanioni, ei nu pot fi considerați ca simple săruri R^-M^+, căci, în mulți dintre ei, legătura dintre carbon și metal este parțial covalentă (v. „Combinații organo-metalice", p. 637).

Carbanionii fenilmetanilor sînt stabilizați prin conjugare, în mod analog carbocationilor (v. trifenilmetil-sodiul, p. 646).

O influență stabilizatoare asupra carbanionilor, mai mare decît grupele fenil, au grupe conținînd oxigen ca grupele CO din aldehide, cetone (p. 682) și esteri (v. vol. II), grupa NO_2 din nitro-derivați. Carbanionii sînt stabilizați în acest caz prin deplasări de electroni (conjugare), de ex. în cazul unei cetone:



Formarea și reacțiile carbanionilor de acest tip vor fi descrise mai amplu în vol. II.

XI. CAPITOLE SPECIALE DIN CHIMIA HIDROCARBURILOR

1. DESCOMPUNEREA TERMICĂ A HIDROCARBURILOR

Ca toate combinațiile organice, hidrocarburile sînt stabile numai la temperaturi relativ joase. Cînd sînt încălzite destul de sus, un timp destul de lung, ele se desfac în carbon și hidrogen. Se știe demult că această transformare nu se produce direct, ci printr-o serie de prefaceri intermediare, care dau naștere altor hidrocarburi, cu o stabilitate relativă mai mare la temperaturi înalte. Prin aceasta, descompunerea termică poate fi o sursă de noi hidrocarburi și ea stă la baza unor importante procedee tehnice. Deși reacțiile chimice sînt de același tip, se deosebesc de obicei, după temperatura la care are loc descompunerea unei hidrocarburi, *reacții de cracare* sau de rupere (sub 650°) și *reacții de piroliză* (peste această temperatură).

Reacţiile de descompunere termică nu sînt niciodată simple, aşa că nu se obţine o singură hidrocarbură nouă, ci se formează amestecuri mai mult sau mai puţin complexe. Analiza acestor amestecuri este uneori grea. De aceea, nu se cunosc cu exactitate produşii de descompunere termică decît la hidrocarburile simple. O altă complicaţie provine din faptul că hidrocarburile noi formate pot suferi, la rîndul lor, alte transformări dînd naştere unor noi hidrocarburi, care bineînţeles se găsesc amestecate cu produşii primari de descompunere. De aceea, în cercetarea reacţiilor de descompunere termică, trebuie să se facă deosebire între produşii *primari*, proveniţi direct din hidrocarburile iniţiale, şi produşii *secundari*, rezultaţi din descompunerea produşilor primari.

Descompunerea termică se poate studia fie printr-o metodă statică, încălzind la o anumită temperatură hidrocarbura închisă într-un recipient şi analizînd apoi produşii rezultaţi, fie printr-o metodă dinamică, trecînd hidrocarbura printr-un tub încălzit la temperatura voită, aşa încît acţiunea căldurii să se exercite un timp determinat, de obicei scurt, care depinde de viteza de trecere prin tub. Produşii de reacţie sînt astfel scoşi de sub influenţa căldurii şi formarea produşilor secundari este împiedicată sau întîrziată mult.

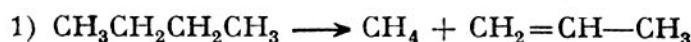
Factorii care influenţează descompunerea termică sînt, în primul rînd, temperatura şi durata de încălzire. Între ei există o corelaţie. Cu cît timpul de încălzire este mai scurt, cu atît temperatura trebuie să fie mai înaltă, pentru a obţine acelaşi grad de descompunere. Timpurile lungi favorizează, pe de altă parte, reacţiile secundare. Un alt factor important este presiunea, care influenţează însă mai puţin reacţiile de rupere (monomoleculare) ale moleculelor, cît mai ales sintezele (bimoleculare). Suprafaţa recipientului sau tubului poate de asemenea juca un rol însemnat: ferul şi mai ales nichelul accelerează descompunerea cu carbonizare înaintată şi formare de hidrogen şi de metan. Aceste metale dau naştere la reacţii heterogene de suprafaţă, au deci un rol catalitic. Sticla, cuarţul şi, dintre metale, cromul sau oţelurile bogate în crom nu au asemenea acţiuni de suprafaţă. În vase sau tuburi făcute din aceste materiale au loc *reacţii omogene* de piroliză, singurele care interesează în cele ce urmează.

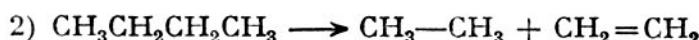
Vom arăta, pe scurt, produşii care s-au obţinut la descompunerea termică a principalelor clase de hidrocarburi.

Metanul are o comportare mult deosebită de a celorlalte hidrocarburi, datorită faptului că are un singur atom de carbon în moleculă. El se distinge printr-o mare stabilitate, care întrece pe a tuturor hidrocarburilor (afară de acetilenă). Cînd nu sînt de faţă catalizatori (în fază omogenă), metanul este stabil pînă la cca. 900° (în prezenţă de catalizatori se stabileşte echilibrul $CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$, descris la p. 223). Trecut cu timpuri de contact foarte scurte (0,3 s) prin tuburi de cuarţ încălzite la 1000—1200°, se formează, cu randamente mici, acetilenă, etenă, butadienă şi hidrocarburi aromatice, benzen, toluen, xilen, naftalină, antracen etc. (F. Fischer). Hidrocarburile aromatice provin fie din acetilenă, fie din etenă, prin reacţii secundare. La temperaturi şi mai înalte (peste 1200°), singurul produs ce se obţine este acetilena (v. p. 285).

Alcanii cu doi sau mai mulţi atomi de carbon în moleculă încep să se descompună la temperaturi mult mai joase decît metanul şi anume la temperaturi cu atît mai joase, cu cît molecula este mai mare (400—600°). Princi-

palele reacții primare care se produc sînt: ruperea unei legături C—C, cu formarea unui alcan și a unei alchene mai mici (reacția de „cracare“ propriu-zisă; F. Haber, 1896) și *dehidrogenarea*. Ca exemplu fie menționată descompunerea termică a *n*-butanului, la 600° și presiunea atmosferică, în care au loc simultan următoarele reacții:

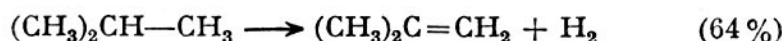

1) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_4 + CH_2{=}CH{-}CH_3$

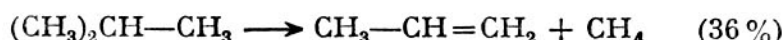

2) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2$

3) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2$

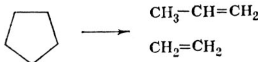
Din 100 moli de butan care se descompun, 48 urmează calea 1, 36 calea 2 și 16 calea 3. După cum se vede, în condițiile de mai sus, reacția care predomină este „demetanarea“. Din asemenea reacții provin marile cantități de metan care se găsesc în gazele de cracare industrială a hidrocarburilor. La alcanii mai mari, ruperea legăturilor C—C se face în orice loc al moleculei, la întîmplare, așa că se obține un amestec complex de alcani și alchene mai mici. Reacția de dehidrogenare joacă un rol important numai la descompunerea termică a alcanilor inferiori. Ea este reacția principală la etan, se produce într-o proporție de 35—39% la propan, la 16% la butan, și merge scăzînd la alcanii superiori.

La izobutan, reacțiile de descompunere termică sînt:


$(CH_3)_2CH{-}CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2$ (64 %)


$(CH_3)_2CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + CH_4$ (36 %)

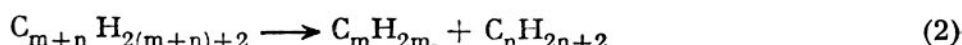
Cicloalcanii se rup, cînd sînt descompuși termic, în mod asemănător cu alcanii și dau alchene. Astfel, ciclopentanul trece în etenă și propenă:



Termodinamica reacțiilor de cracare. Dintre toate reacțiile organice, reacțiile de descompunere termică ale hidrocarburilor au fost cel mai exact studiate din punct de vedere termodinamic, ceea ce se explică prin marea lor importanță tehnică.

Cele două reacții de descompunere ale hidrocarburilor, dehidrogenarea și ruperea sau cracarea, se pot reprezenta prin formulele generale:

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2 \quad (1)$$


$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2} \quad (2)$$

Aplicînd acestor formule chimice ecuațiile de entalpii libere de formare din elemente ale alcanilor și alchenelor (din partea de jos a tabelei, p. 156) se ajunge, printr-un calcul elementar, la următoarele două ecuații de variație a entalpiei libere (la presiunea de 1 at):

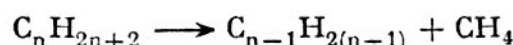
pentru reacția de dehidrogenare (1): $\Delta G^\circ = 30\,200 - 33{,}8\ T$

pentru reacția de cracare (2): $\Delta G^\circ = 18\,940 - 33{,}8\ T$

După cum se vede, reacțiile acestea sînt aproximativ independente de numărul de atomi de carbon din moleculă (pentru alcani cu molecule peste C_4). Ambele reacții au entalpii libere pozitive la temperaturi joase și sînt deci termodinamic „imposibile“ la aceste temperaturi.

Din punct de vedere termodinamic, cracarea este favorizată față de dehidrogenare căci, pentru cracare, entalpia liberă $\Delta G^\circ = 0$ la 270°C şi devine negativă peste această temperatură, în timp ce pentru dehidrogenare $\Delta G^\circ = 0$ abia la 622°C. Această prevedere a teoriei se verifică experimental pentru alcanii superiori, care se cracheazǎ practic fără dehidrogenare; după cum s-a văzut însă mai sus, la alcanii inferiori, pînă la C_4, dehidrogenarea (în reacție omogenă, necatalizată, în fază gazoasă) joacă un rol important.

Metanul fiind mult mai stabil decît celelalte hidrocarburi, se prevede, din considerații termodinamice, că vor fi favorizate reacțiile de demetanare:



$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_{n-1}H_{2(n-1)} + CH_4$$

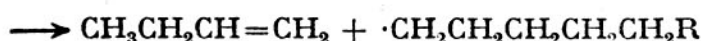
şi, într-o măsură mai mică, deetanarea. Aşa se explică marile cantități de metan ce apar în gazele de cracare termică. Interpretarea cinetic-mecanistică a formării metanului se vede însă mai departe.

Mecanismul reacției de cracare. Reacțiile de cracare, în fază omogenă gazoasă, ale hidrocarburilor saturate decurg prin radicali liberi (p. 374). Un radical liber mic, de ex. CH_3 (provenit dintr-un ciclu anterior sau din ruperea primară a unei hidrocarburi la legătura C—C) extrage un atom de hidrogen din molecula unei hidrocarburi superioare (preferențial de la un carbon secundar, mai uşor încă de la unul terțiar) (Kossiakov şi Rice):

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R + CH_3\cdot \longrightarrow$$

$$CH_3CH_2\dot{C}HCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R + CH_4$$

Radicalul ce s-a format se rupe în poziția β față de carbonul radicalic, astfel încît se formează o alchenă şi un nou radical:



$$\longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 + \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R$$

În acest radical se continuă ruperile β, pînă se ajunge la un radical metil sau etil, care inițiază un nou lanț de reacții:

$$\cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2R \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + \cdot CH_2CH_2CH_2R \text{ etc.}$$

În radicalii intermediari mai mari se produc şi izomerizări, electronul impar trecînd la un atom de carbon secundar. Noul radical se rupe acum în β, cu formare de propenă:

$$CH_3\dot{C}HCH_2CH_2CH_2R \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + \cdot CH_2CH_2R$$

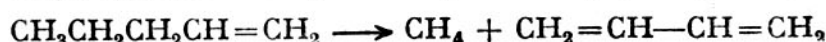
Pe baza acestei scheme se pot prevedea cantitativ produşii de reacție ce iau naştere la cracarea unui alcan unitar. Verificarea experimentală (de ex. în cazul hexadecanului, $C_{16}H_{34}$) a dus la rezultate ce confirmă exact teoria.

Formarea alchenelor şi a hidrocarburilor aromatice. În practică, piroliza alcanilor nu se limitează la reacțiile primare de mai sus, ci alcanii şi mai ales alchenele, rezultate din aceste reacții primare, suferă, la rîndul lor, alte transformări.

În transformările pe care le suferă alchenele sub acțiunea căldurii se produc ruperi care, mai ales la alchenele superioare, sînt asemănătoare cu ale alcanilor. Ruperile au ca rezultat formarea de alchene mai mici şi mai ales de *etenă*, care este produsul cel mai important cantitativ, atît la piroliza alchenelor, cît şi la piroliza secundară a alcanilor.

Pentena se rupe în felul următor:

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2$$



$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_4 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

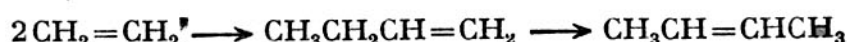
La unele alchene se observă însă şi reacţii al căror mecanism este încă neclar, de ex. în cazul propenei:

$$2\,CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

în care probabil are loc întîi o polimerizare, cu formare de hexenă, şi o rupere a acesteia în etenă şi butenă.

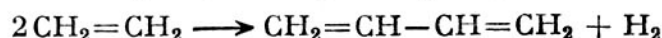
În condiţii normale, etena nu poate fi obţinută în concentraţii mari, fiindcă se polimerizează pe măsură ce se formează. Dacă se lucrează însă la presiuni parţiale mici ale materiei prime (vid sau diluare cu un gaz inert sau vapori de apă), se pot obţine randamente mari de etenă. Astfel, prin piroliza heptanului, la cca. 700°, în prezenţă de vapori de apă, se obţine o transformare de 75% în etenă. La fel prin piroliza unor fracţiuni superioare de petrol (motorină), în vid, se obţine un gaz cu peste 50% etenă. Aceeaşi piroliză la presiune atmosferică conduce la un gaz cu cca. 25% etenă.

O altă transformare termică importantă a alchenelor în timpul pirolizei este *polimerizarea.* Ea începe la temperaturi mai joase decît ruperea, şi anume pe la 400°, temperatura optimă fiind 500°. Etena dă, în aceste condiţii, 1-butenă, care sub acţiunea căldurii se izomerizează în 2-butenă (v. şi p. 249):



$$2\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3$$

La 700° reacţia ia un drum puţin diferit. În condiţii în care polimerizarea ulterioară este împiedicată (vid) se obţine aproape numai butadienă:



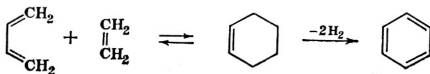
$$2\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

În această reacţie se formează poate întîi butenă care se dehidrogenează, dar este posibil ca eliminarea hidrogenului să aibă loc chiar în momentul ciocnirii bimoleculare a celor două molecule de etenă. Formarea aceasta a butadienei este principala sursă de butadienă în toate gazele de piroliză, obţinute la 700° şi mai sus. Asemenea gaze conţin, în condiţii normale, numai 1—5% butadienă, fiindcă cea mai mare parte din această hidrocarbură se transformă, pe măsură ce se formează, în hidrocarburi aromatice.

Reacţiile de piroliză, descrise mai sus, se petrec sub 700° şi conduc, după cum s-a văzut, la alcani, alchene şi, în parte, la diene. La temperaturi mai înalte (750—1000°) apar, între produşii de piroliză, *hidrocarburile aromatice*, temperatura optimă de formare a acestora fiind cca. 850°.

Sub 700° descompunerea fiecărui alcan sau alchene urmează calea ei proprie şi conduce la produşi de reacţie caracteristici. Peste această temperatură produşii de reacţie sînt aceiaşi, indiferent de materia primă întrebuinţată. Aceşti produşi se compun din mult benzen şi omologii săi metilaţi, toluen, xileni etc., din ciclopentadienă, stiren, inden, precum şi din naftalină, antracen, fenantren, fluoren şi hidrocarburi aromatice condensate superioare. Se găsesc aici, după cum se vede, multe din componentele gudroanelor cărbunilor de pămînt şi este probabil că şi acestea provin, în mare parte, din reacţii de piroliză.

Faptul că natura produșilor de piroliză la temperaturi înalte nu variază cu materia primă se explică prin aceea că ei se formează din același produs intermediar. S-a crezut multă vreme că acest produs este acetilena care dă, prin polimerizare termică, benzen și alte hidrocarburi aromatice (p. 288). Mai tîrziu s-a văzut că sub 1000° nu se formează, prin piroliză, decît cantități minime de acetilenă, iar aceasta nu apare, precum s-a spus mai sus pentru cazul metanului, decît peste 1200°. S-a recunoscut acum că produșii intermediari, în formarea hidrocarburilor aromatice, sînt etena și butadiena provenită din ea. Aceste două hidrocarburi se condensează în felul unei sinteze dien și dau în reacție reversibilă ciclohexenă, care apoi se dehidrogenează:



Omologii benzenului se formează prin reacții similare ale propenei și butenei. Naftalina ia naștere probabil din benzen și butadienă etc. O influență prelungită a căldurii are ca rezultat formarea hidrocarburilor aromatice condensate superioare, în cantități din ce în ce mai mari și cu un număr mai mare de nuclee aromatice în moleculă. Produsul final al acestui proces de condensare este cocsul de piroliză, adică un produs cu o structură asemănătoare cu a grafitului, dar neregulată și conținînd încă mici cantități de hidrogen legat.

După cum se vede, piroliza hidrocarburilor este un proces în care are loc o succesiune complicată de reacții. Alcanii se transformă în alchene, prin ruperi și dehidrogenări, iar alchenele trec, prin ruperi, polimerizări și dehidrogenări, în hidrocarburi aromatice, la început simple apoi din ce în ce mai condensate pînă la carbonizare totală. Toate aceste hidrocarburi conțin, în ordinea în care au fost enumerate, din ce în ce mai puțin hidrogen în moleculă. Aceasta este și ordinea stabilității lor. Concluzia aceasta experimentală confirmă întru totul calculele termodinamice exacte făcute în acest domeniu.

2. PETROLUL

Printre materiile organice ce se găsesc în scoarța pămîntului, țiteiul (petrolul brut) se distinge prin starea sa lichidă. Țițeiul s-a format, după toate probabilitățile, dintr-un nămol abundent, provenit în cea mai mare parte din plante microscopice, mai puțin din animale, care s-a depus pe fundul unor mări interioare sau lagune. Apa din fundul acestor mări era complet lipsită de oxigen și conținea probabil hidrogen sulfurat, așa cum este cazul în epoca actuală în fundul Mării Negre. Din cauza aceasta, putrezirea oxigenată normală (care duce la CO_2, H_2O și NH_3) nu a mai fost posibilă, ci materialul organic a suferit întîi transformări biologice, sub acțiunea unor

bacterii anaerobe, şi apoi transformări chimice lente, catalizate poate de rocile înconjurătoare. În majoritatea cazurilor, ţiţeiul nu se mai găseşte în roca iniţială în care s-a format, ci a migrat în zăcăminte secundare.

Petrolul brut este un amestec complex de hidrocarburi, conţinînd şi cantităţi mici (cca. 1%) de derivaţi oxigenaţi (acizi naftenici, fenoli), sulfuraţi (mercaptani, derivaţi ai tiofenului) şi azotaţi (derivaţi heterociclici). Hidrocarburile din petrol au toate greutăţile moleculare posibile de la 16 (metan) pînă la cca. 1800 şi poate şi mai mult. De aceea, cînd se distilă petrolul, temperatura de fierbere se urcă progresiv, pe măsură ce se vaporizează părţile uşoare. Hidrocarburile gazoase la temperatura obişnuită sînt în parte dizolvate în hidrocarburile lichide, în parte se degajă ca „gaze de petrol" sau „de sondă".

Separarea hidrocarburilor pure din petrol este o operaţie cu atît mai grea, cu cît au greutate moleculară mai mare, fiindcă numărul izomerilor este, în acest caz, mai mare, iar proprietăţile lor mai asemănătore. Principala metodă de separare a hidrocarburilor din amestec este distilarea fracţionată cu coloane de mare eficacitate. În al doilea rînd vin cristalizarea fracţionată şi extragerea cu dizolvanţi selectivi. Cromatografia de gaze, recent introdusă, a simplificat mult analiza dificilă a fracţiunilor de petrol.

Nici un petrol nu a fost separat pînă astăzi în toate componentele sale. S-au izolat însă din petrol cca. 100 hidrocarburi pure (cu p.f. pînă la cca. 250°). Compoziţia fracţiunilor mai înalte este deci mai puţin cunoscută.

În petrol se găsesc hidrocarburi din următoarele trei clase: alcani, cicloalcani (numiţi şi naftene) şi hidrocarburi aromatice. Nu se găsesc alchene şi acetilene (primele sînt însă componente importante ale petrolului „cracat"). Nu există nici un petrol care să nu conţină toate trei clasele de hidrocarburi, dar proporţia în care apare fiecare din aceste clase poate diferi mult de la un petrol la altul şi în diversele fracţiuni ale aceluiaşi petrol.

Din clasa alcanilor au fost identificaţi: majoritatea alcanilor normali pînă la C_{50} (sînt conţinuţi probabil toţi şi chiar unii mai mari), toţi butanii, pentanii şi hexanii izomeri, o mare parte din izomerii heptanului, octanului şi nonanului. Dintre octani au fost izolaţi de ex.: *n*-octanul, cei trei metilheptani, trei dimetilhexani (şi anume 2,4-, 2,5- şi 3,4-dimetilhexanii), 2,2,3-trimetilpentanul şi 2,2,3,3-tetrametilbutanul. După cum se vede, nu domneşte nici o regularitate în apariţia izomerilor afară de următoarea: în fracţiunile joase ale celor mai multe petroluri *n*-alcanii se găsesc într-o proporţie mai mare decît izomerii lor cu catenă ramificată.

Din clasa cicloalcanilor au fost izolaţi: ciclopentanul, ciclohexanul, derivaţii lor mono-, di- şi trimetilaţi şi derivaţii lor monoetilaţi. În fracţiunile care fierb mai sus de 200° se găsesc şi cicloalcani biciclici, triciclici şi poate şi policiclici. Nu se ştie dacă aceştia conţin inele izolate sau condensate; probabil sînt reprezentate ambele tipuri.

Din clasa hidrocarburilor aromatice au fost identificate: benzenul, toluenul, xilenii, trimetil- şi tetrametilbenzenii, etilbenzenul, propilbenzenii. Catene laterale mai lungi de trei atomi nu se întîlnesc cu siguranţă. De asemenea, se găsesc, în fracţiunile care fierb peste 200°, naftalina, derivaţii ei mono-, di- şi trimetilaţi, tetralina, *trans*-decalina, indanul şi fenantrenul.

Derivaţi ai antracenului nu au fost găsiţi. În cele mai multe petroluri, hidrocarburile aromatice inferioare sînt conţinute în concentraţie mică (v. p. 327); în fracţiunile superioare însă ele întrec mai întotdeauna proporţia de 20% şi pot ajunge pînă la 50% din fracţiunile respective.

În industrie se disting ţiţeiuri „parafinoase", „semiparafinoase", „asfaltoase" etc. Păcura ţiţeiurilor parafinoase are densitate mică şi conţine parafină solidă, cristalizată, din care cauză are punctul de congelare ridicat (+25° şi chiar mai mult). Fracţiunile uşoare ale ţiţeiurilor parafinoase au un conţinut mare de alcani normali şi mic de izoalcani şi de naftene; de aceea, benzina din ţiţeiurile parafinoase are număr octanic mic (v. mai departe). Dimpotrivă, ţiţeiurile asfaltoase au un conţinut scăzut de parafină şi mare de asfalt, din care cauză păcura are un punct de congelare scăzut şi densitate mare. Benzina din ţiţeiurile asfaltoase este în general mai bogată în izoalcani şi naftene şi are număr octanic ridicat.

Tehnologia petrolului. 1. *Distilare.* Principala metodă de prelucrare a petrolului este distilarea; fracţiunile care se obţin sînt:

Benzina, cu p.f. de la 25° pînă la 150° sau 200°, după scopul la care serveşte. Se compune din hidrocarburi C_5—C_{10}.

Petrolul (petrol lampant), cu p.f. cca. 170—270° (C_{10}—C_{15}).

Motorina, cu p.f. cca. 220—360° (C_{12}—C_{20}).

Reziduul distilării sau *păcura* reprezintă cca. 40—50 % din petrolul iniţial. Păcura serveşte ca materie primă pentru fabricarea uleiurilor de uns, a parafinei şi a asfaltului, ca material pentru procedeele de cracare sau se arde ca atare.

Parafina se fabrică din păcuri parafinoase, prin distilare la presiunea normală, cristalizarea fracţiunilor obţinute şi purificare. Produsul obţinut este compus din alcani normali C_{20}—C_{28}, amestecaţi în diverse proporţii, după cum punctul de topire este mai ridicat sau mai scăzut. În petrol se găseşte şi o „ceară moale", compusă din molecule conţinînd un ciclu naftenic. Punctele de topire ale acestor hidrocarburi sînt mai scăzute decît ale alcanilor normali cu acelaşi număr de atomi de carbon. Această ceară moale, amestecată cu ulei, formează vaselina. *Cerezina* sau ceara de pămînt, obţinută din mineralul ozocherită sau din depozitele ce se formează în tuburile prin care circulă petrol brut, se compune în cea mai mare parte din *n*-alcani superiori C_{35}—C_{50}. Aceste hidrocarburi au puncte de topire mai înalte, cristalizează greu şi sînt puţin solubile.

Uleiurile de uns se obţin atît din petrolurile asfaltoase cît şi din cele parafinoase, prin distilare în vid. Hidrocarburile care compun uleiurile de uns au, după viscozitatea uleiurilor respective, greutăţi moleculare între 300 şi 700 şi conţin, prin urmare, hidrocarburi cu 20—50 atomi de carbon în moleculă. Structura lor nu se cunoaşte în amănunt, se ştie însă că moleculele conţin două sau mai multe inele şi o catenă alifatică. Cu cît această catenă alifatică este mai lungă, cu atît variaţia viscozităţii uleiului cu temperatura este mai mică şi, în consecinţă, uleiul este mai bun (are un „indice de viscozitate" mare). Inelele din moleculele uleiurilor de uns sînt de două feluri: cicloalcanice şi aromatice. Cele dintîi sînt preferabile fiindcă sînt mai rezistente la oxidare şi, în consecinţă, uleiurile respective au o mai mare stabilitate. Uleiurile care conţin multe inele aromatice au catene alifatice scurte, iar viscozitatea lor variază mult cu temperatura. Cu cît un ulei conţine mai multe inele aromatice, densitatea sa este mai mare şi calitatea mai puţin bună.

Uleiurile de uns, obţinute din petroluri asfaltoase, sînt bogate în inele aromatice (densitate peste 0,92); cele din petroluri parafinoase conţin puţine inele de acestea (densitate 0,89—0,90). Fabricaţia celor din urmă este însă mai grea, fiindcă este nevoie să se îndepărteze parafina prin răcire şi filtrare sau centrifugare. Hidrocarburile aromatice pe care le mai conţin aceste uleiuri se înlătură prin tratare cu dizolvanţi, cum sînt fenolul, furfurolul, metil-etil-cetona sau un amestec de benzen cu bioxid de sulf, care *dizolvă selectiv* hidrocarburile aromatice, lăsînd nedizolvate pe cele naftenic-alifatice, mai preţioase.

Asfaltul, componenta de culoare închisă din petrol, provine din hidrocarburile aromatice superioare, prin condensare oxidativă şi prin reacţii nelămurite de polimerizare. Raportul carbon/hidrogen în asfalt este mare, ceea ce denotă un grad de condensare avansat. Greutatea mole-

culară variază între 2500 și 5300. Asfaltul se precipită din păcură cu dizolvanți (de ex. propan, benzină ușoară sau acetonă), în care este insolubil. Se fabrică pe scară mare asfalt artificial, prin suflare de aer în păcură asfaltoasă, concentrată și încălzită.

2. *Procedee de cracare.* Mijloacele moderne de transport cerînd cantități din ce în ce mai mari de benzină, se aplică pe scară mare procedee prin care se transformă fracțiunile mai grele de petrol (lampant, motorină) sau păcură parafinoasă, în benzină. Principalele procedee de *cracare termică* sînt cracarea în fază lichidă-vapori și cracarea în fază vapori. Primul se realizează la temperatură relativ joasă, 390—500°, și la presiune destul de mare, pentru a menține o parte din material în stare lichidă (12—50 at), obținîndu-se astfel un randament cît mai mare de benzină și cît mai mic de gaze. Procedeul de cracare în fază vapori lucrează la 500—600° și la presiune atmosferică sau la presiune numai puțin mărită. Transformările chimice suferite de hidrocarburi în aceste procedee au fost descrise în capitolul precedent. Benzina de cracare se deosebește de benzina de distilare directă prin conținutul ei în alchene, iar benzina obținută prin procedeul de cracare în fază vapori are și un conținut mărit în hidrocarburi aromatice și are, de aceea, un număr octanic mai mare. Cracarea în fază vapori se aplică mai ales atunci cînd interesează gazele de cracare, care se formează în cantități mai mari prin acest procedeu. Benzina de cracare se rafinează în mod special pentru îndepărtarea dienelor mai reactive, a mercaptanilor și a fenolilor ce se formează în diverse reacții secundare.

Cracarea termică este pe cale de a fi părăsită în favoarea cracării catalitice.

În procedeele de *cracare catalitică* se tratează materialul inițial, în fază vapori, la temperatură relativ joasă (cca. 450°) și presiune scăzută (1—15 at), cu un catalizator constînd dintr-un silicat de aluminiu natural sau artificial, precum și din silicați de magneziu sau de zirconiu (despre rolul catalizatorului și mecanismul de reacție, care este complet diferit de al cracării termice, v. p. 402). Catalizatorul se utilizează de obicei în formă de pulbere, ca „pat fluidizat". Catalizatorul se regenerează continuu, în cursul procesului, prin arderea cărbunelui cu care se acoperă.

În cracarea catalitică se formează mai puține gaze (metan, etan) și mai multe hidrocarburi mijlocii (C_3—C_{10}) decît în procedeele vechi. Benzina rezultată conține mai puține alchene, mai multe aromatice, provenite din ciclizarea și dehidrogenarea alcanilor, și mai mulți izoalcani, decît benzina de cracare obișnuită. Izoalcanii se formează din alchenele ce iau naștere primar în cracare, prin izomerizare și hidrogenare (cu hidrogenul provenit de la formarea aromaticelor, în prezența catalizatorului). Din cauza acestei compoziții speciale, benzina obținută are un număr octanic mare și este mai stabilă.

Pe scară din ce în ce mai mare se aplică așa-numitele *procedee de reformare*, care au drept scop transformarea benzinelor de distilare directă, cu număr octanic scăzut, în benzine de calitate superioară. Procedeele de reformare termică au cedat locul procedeelor de *reformare catalitică*. Unul dintre acestea, *procedeul Platforming*, folosește un catalizator de platină (v. și p. 328), uneori în pat fluidizat. Acest catalizator produce dehidrogenarea naftenelor la hidrocarburi aromatice, izomerizarea *n*-alcanilor la izoalcani și, într-o măsură mai mică, ciclizarea *n*-alcanilor urmată de dehidrogenare la hidrocarburi aromatice.

3. *Benzine cu număr octanic mare.* Puterea unui motor cu explozie este cu atît mai mare (toate condițiile fiind identice), cu cît amestecul de vapori de benzină și aer este comprimat la un volum mai mic, în momentul aprinderii. Practica a arătat însă că nu se poate depăși o anumită compresie fiindcă se produce o ardere anormală, care se manifestă printr-un zgomot metalic caracteristic „ciocănirea" sau „detonația" motorului și printr-o scădere simțitoare a puterii. (Termenul „detonație" este impropriu, deoarece fenomenul detonației în gaze este puțin deosebit de această formă de ardere în motoare.) În condiții normale, cînd se aprinde amestecul de gaz combustibil și aer cu o scînteie, arderea se propagă din punctul inițial, prin tot volumul gazului, sub forma unei zone înguste, frontul flăcării, care înaintează relativ încet (12—24 m/s). În timpul detonației, frontul flăcării înaintează la început normal, apoi viteza de propagare crește brusc la 300—800 m/s. Unda de compresie ce ia astfel naștere (și care determină zgomotul caracteristic) provoacă o creștere mare de presiune înaintea momentului potrivit pentru producerea lucrului mecanic. S-a putut dovedi că detonația motorului se datorește unor oxidări lente, care au loc în amestecul

exploziv neatins încă de frontul flăcării. Prin aceasta amestecul se încălzeşte atît de tare, încît detonează subit, în toată masa, în loc să ardă progresiv.

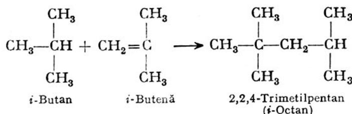
S-a observat că diversele clase de hidrocarburi se comportă diferit în ce priveşte tendinţa la detonaţie. În timp ce alcanii normali produc detonaţie intensă, izoalcanii suportă compresii mari fără a detona (la fel hidrocarburile aromatice şi metanul). Arderea unei hidrocarburi este un proces complicat, decurgînd prin radicali liberi. S-a constatat că numai *n*-alcanii au tendinţă spre oxidările lente care preced detonaţia.

S-a mai observat că tendinţa de a detona a unei benzine creşte aproximativ proporţional cu conţinutul ei în *n*-alcani. În tehnică se apreciază tendinţa spre detonaţie a unei benzine prin compararea ei, într-un motor experimental anume construit, cu un amestec de *n*-heptan (avînd „numărul octanic“ 0) şi de 2,2,4-trimetilpentan sau *izooctan* (cu „numărul octanic“ 100). O benzină cu numărul octanic de ex. 60, se comportă, în acest motor, ca un amestec de 60% izooctan cu 40% *n*-heptan.

Numărul octanic al benzinelor de distilare directă din ţiţei parafinos variază între 50—60, al celor de ţiţei asfaltos se poate urca pînă la 72—76, al benzinelor de cracare termică cca. 65, iar al celor de cracare catalitică, 85. Prin adăugare de tetraetil-plumb (v. p. 638) numărul octanic al acestor benzine se mai poate îmbunătăţi cu 15—16 unităţi; efectul adăugării de tetraetil-plumb variază puţin cu natura benzinei. Pentru unele motoare moderne se cere o benzină cu numărul octanic 100. Asemenea benzine se obţin amestecînd o benzină octanică naturală (72—76) sau benzină de cracare catalitică, cu izopentan izolat prin distilare din petrol, cu 2,2,4-trimetilpentan sau cu un alt izoalcan obţinut pe cale sintetică şi cu tetraetil-plumb.

Izooctanul sau 2,2,4-trimetilpentanul se obţine din izobutenă, prin *polimerizare* cu acid sulfuric sau fosforic (p. 263) şi hidrogenarea cu hidrogen şi nichel a diizobutenei obţinute.

Procedeul alchilării constă în condensarea directă a unei alchene cu un izoalcan, la temperatură joasă (temperatura obişnuită sau 0°) cu catalizatori ca H_2SO_4 de 98%, HF anhidru sau $AlCl_3$, de ex.:



Reacţia este însoţită de izomerizări (despre mecanismul ionic al acestei reacţii, v. p. 470).

Izobutanul necesar procedeelor de alchilare se izolează direct din gazele de sondă, din gazele de cracare sau se obţine din *n*-butan prin izomerizare cu clorură de aluminiu (v. p. 228). *Procedeul izomerizării* se aplică şi la *n*-pentan, dar nu dă rezultate atît de bune la omologii mai înalţi sau la benzine.

4. Petrolul se utilizează pe zi ce trece mai mult ca *materie primă pentru industria chimică*. Principala dificultate, pentru aproape toate aplicaţiile, este izolarea hidrocarburilor pure din petrol, respectiv din amestecul de gaze de cracare. Metanul serveşte pentru a fabrica gaz de sinteză, pentru producerea amoniacului, a benzinei sintetice şi a metanolului, precum şi acetilenă prin piroliză. De asemenea din metan se obţin, prin clorurare, cei patru derivaţi cloruraţi ai săi şi, prin oxidare, formaldehida. Butanul se transformă prin dehidrogenare în butene, iar acestea în butadienă, materia primă esenţială a cauciucului sintetic. Pentanii trec prin clorurare în clorpentani, din care se obţin pentanoli. O materie primă interesantă este ciclohexanul, care se transformă prin oxidare în ciclohexanol şi ciclohexanonă, ce servesc la fabricarea fibrelor sintetice de tip nylon.

Alchenele din gazele de cracare (etena, propena şi butenele) sînt cele mai importante materii prime izolate din petrol. (Utilizările lor au fost menţionate la p. 261).

În sfîrşit, fracţiunile de petrol sînt o sursă importantă de hidrocarburi aromatice, care fie se izolează direct din ele, fie se obţin prin *aromatizarea* fracţiunilor bogate în ciclohexan (pentru benzen), metilciclohexan şi *n*-heptan (pentru toluen) sau dimetilciclohexan şi *n*-octan (pentru xileni).

XII. COMBINAŢII ORGANICE, ÎNDEOSEBI HIDROCARBURI, SUBSTITUITE CU IZOTOPI

Atomii posedînd, în nucleu, acelaşi număr de protoni (deci şi de sarcini pozitive), dar un număr diferit de neutroni (şi deosebindu-se deci şi prin masa lor) se numesc *izotopi*. Avînd acelaşi număr de sarcini nucleare pozitive (acelaşi număr atomic), izotopii posedă un înveliş de electroni identic. De aceea, toate proprietăţile atomilor determinate de învelişul de electroni sînt identice la izotopii aceluiaşi element. Din cauza aceasta, înlocuind unul sau mai mulţi atomi dintr-o moleculă prin izotopi, proprietăţile fizice şi chimice ale moleculei nu se schimbă decît foarte puţin. Molecula astfel „marcată" la anumiţi atomi ai ei poate fi urmărită, în transformările ei chimice sau biochimice. Datorită faptului că numeroşi izotopi sînt în prezent uşor accesibili, aplicarea „elementelor trasoare" a devenit una dintre metodele cele mai eficace pentru lămurirea multor probleme de structură, mecanisme de reacţie şi pentru efectuarea unor analize cantitative dificile.

Izotopii utilizaţi în chimia organică. Pentru marcarea compuşilor organici se utilizează atît izotopi radioactivi, adică specii atomice nestabile obţinute prin reacţii nucleare, cît şi izotopi stabili, neradianţi, care se găsesc în abundenţă mică în amestecurile de izotopi naturali, din care se izolează prin diferite procedee de concentrare. În tabela 29 sînt trecuţi izotopii utilizaţi în chimia organică şi proprietăţile lor radioactive.

Dintre izotopii hidrogenului, cel mai mult utilizat este *deuteriul*, D sau ^2H, care se izolează din apă sub formă de oxid de deuteriu, D_2O, sau apă

Tabela 29

Izotopi utilizaţi ca elemente trasoare

Număr atomic	Simbol şi masă	Radiaţie	Timp de înjumătăţire	Abundenţă %
1	^2H	—	—	0,02
	^3H	β^-	12 ani	—
6	^{11}C	β^+	20 min	—
	^{13}C	—	—	1,1
	^{14}C	β^-	6400 ani	urme
7	^{15}N	—	—	0,38
8	^{18}O	—	—	0,20
15	^{32}P	β^-	14 zile	—
16	^{35}S	β^-	87 zile	—
17	^{36}Cl	β^-	$2 \cdot 10^6$ ani	—
	^{38}Cl	β^-	39 min	—
35	^{82}Br	β^-	34 ore	—
53	^{131}I	β^-	8 zile	—

grea. Izotopul cu masa 3 al hidrogenului, *tritiul*, T sau ^3H, mai greu de procurat, are însă avantajul de a putea fi analizat mai ușor.

Izotopul mai ușor al carbonului, ^{11}C, nu se pretează la marcare de molecule, din cauza vieții sale prea scurte. De asemenea, izotopul ^{13}C este puțin utilizat, nefiind radioactiv. Cel mai indicat izotop al carbonului pentru lucrări de marcare în chimia organică este ^{14}C, care are un timp de înjumătățire suficient de lung pentru ca scăderea radioactivității sale, în cursul unei experiențe, să fie neglijabilă. Pe de altă parte, radiația acestui izotop este atît de slabă, încît ea este reținută de pereții de sticlă ai vaselor de reacție, așa că nu este necesar să fie luate precauții împotriva radiațiilor, ca la lucrul cu alți izotopi.

Deoarece nu există izotopi radioactivi ai azotului și oxigenului, se lucrează cu izotopii rari, stabili, ^{15}N și ^{18}O.

Pentru determinarea cantitativă a izotopilor stabili dintr-un compus, metoda cea mai indicată este spectrometria de masă. Hidrogenul și azotul se dozează sub formă de H_2O sau N_2, iar carbonul și oxigenul sub formă de CO_2. Moleculele acestor gaze sînt transformate în ioni prin bombardare cu electroni (la cca. 10^{-4} mm col. Hg), iar ionii sînt apoi accelerați și deviați, printr-un cîmp electric și un cîmp magnetic, în modul cunoscut. Izotopii stabili se mai dozează prin determinarea densității, prin metode spectroscopice și, la izotopii cu moment magnetic nuclear, cum sînt ^1H, ^{13}C și ^{15}N, prin metoda rezonanței magnetice nucleare.

Mult mai ușoară și mai exactă este dozarea izotopilor radioactivi. Pentru aceasta se utilizează camera de ionizare, contorul Geiger-Müller sau contoare de scintilație. Acestea folosesc faptul că substanțele fluorescente, excitate de radiația elementelor radioactive, emit lumină ce este înregistrată fotoelectric, iar apoi este amplificată și măsurată prin dispozitive electronice etalonate cu preparate radioactive standardizate. Drept scintilatori servesc substanțe anorganice fosforescente, dar mai ales compuși fluorescenți organici ca terfenilul, antracenul, crisenul, *trans*-stilbenul, carbazolul etc.

Radioactivitatea unei substanțe se măsoară în unități curie (Cu) sau milicurie (mCu) pe gram sau mol. 1 Curie se definește ca $3{,}7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări radioactive pe secundă (adică tocmai numărul de dezintegrări ce se produc, pe secundă, într-un gram de radiu). Substanțele marcate cu ^{14}C (de ex. $Ba^{14}CO_3$) se obțin, din reacțiile nucleare, cu activități specifice mari (de ordinul 1 Cu/mol), dar pentru lucrări curente ele se diluează, de obicei, la cca. 1 mCu/mol.

Sinteze de compuși marcați izotopic. Compușii organici marcați izotopic se sintetizează prin metodele cunoscute, alegîndu-se firește acele reacții în care pierderile de material izotopic prețios sînt minime. Astfel, acidul sulfuric greu, D_2SO_4, se obține din $SO_3 + D_2O$, acidul clorhidric greu, din $Cl_2 + D_2$ etc. Prin descompunerea carburii de aluminiu cu oxid de deuteriu se obține tetradeutero-metanul sau *metan*-d$_4$, CD_4 (p. 224); prin descompunerea carburii de calciu cu oxid de deuteriu se formează *acetilena*-d$_2$, C_2D_2. Prin adiția deuteriului la diferiți compuși cu dublă legătură se prepară compuși dideuterați:

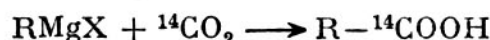
$$—CH{=}CH— + D_2 \longrightarrow —CHD—CHD—$$

Descompunerea compuşilor organo-magnezieni cu apă grea duce la compuşi monodeuteraţi:

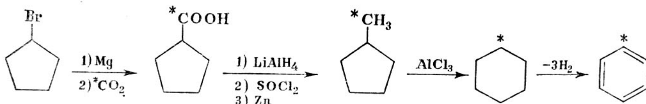
$$C_6H_5MgBr + D_2O \longrightarrow C_6H_5D + MgBr(OD)$$

Monodeutero-benzenul se mai poate obţine prin distilarea uscată a benzoatului de calciu, cu deuteroxid de calciu, $Ca(OD)_2$ (p. 304); pornind de la acizii di-, tri- şi hexacarboxilici ai benzenului, se obţin, în mod similar, dideutero-, trideutero- şi hexadeutero-benzenii.

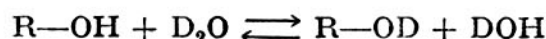
Acizii carboxilici marcaţi cu ^{14}C la grupa carboxil se obţin din compuşii organo-magnezieni, prin cunoscuta reacţie a acestora:


$$RMgX + {}^{14}CO_2 \longrightarrow R-{}^{14}COOH$$

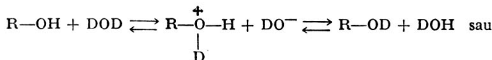
Prin reducerea acestora cu deuterură de litiu-aluminiu, $LiAlD_4$, se obţin alcoolii corespunzători, $R^{14}CD_2OH$, care pot apoi fi transformaţi în alţi compuşi. Benzen marcat la unul din atomii de carbon a fost preparat prin următoarele reacţii, pornind de la bromciclopentan:

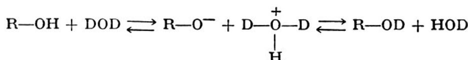


Reacţii de schimb izotopic. Compuşii conţinînd atomi de hidrogen legaţi de atomi de O, N sau S schimbă extraordinar de repede aceşti atomi, îndată ce vin în contact cu apă grea:


$$R{-}OH + D_2O \rightleftarrows R{-}OD + DOH$$

Schimbul are loc prin reacţii protolitice:


$$R{-}OH + DOD \rightleftarrows R{-}\overset{+}{O}(D){-}H + DO^- \rightleftarrows R{-}OD + DOH \quad \text{sau}$$


$$R{-}OH + DOD \rightleftarrows R{-}O^- + D{-}\overset{+}{O}(H){-}D \rightleftarrows R{-}OD + HOD$$

Atomii de hidrogen legaţi de carbon nu sînt înlocuiţi, în general, prin deuteriu, la tratarea cu apă grea. Schimbul se produce numai atunci cînd atomii de hidrogen sînt activaţi (acidifiaţi) de anumite grupe activante vecine (CO, COOH, NO_2 etc.). În aceste cazuri, schimbul are loc cu viteză măsurabilă şi este catalizat de acizi sau de baze. Se obţin astfel informaţii utile despre reactivitatea anumitor poziţii din molecule (v. de ex. p. 194 şi în alte locuri). Benzenul agitat cu D_2SO_4 suficient de concentrat schimbă hidrogenul cu deuteriu prin cationi de tipul descris înainte (p. 336). Acizii mai slabi, ca de ex. HCl şi HNO_3, nu reuşesc acest schimb.

În fenoli atomii de hidrogen din pozițiile *orto* și *para* față de grupa OH se schimbă în reacții catalizate de acizi și baze chiar slabe.

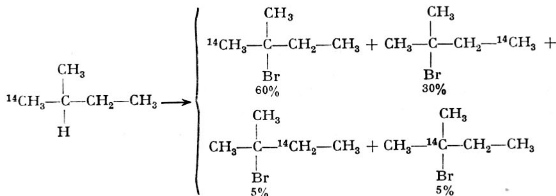
Proprietăți fizice și chimice ale compușilor marcați izotopic. Proprietățile fizice ale compușilor conținînd izotopi rari nu diferă decît puțin de ale izomerilor corespunzători cu izotopi comuni. Cele mai mari diferențe se observă la înlocuirea hidrogenului obișnuit (numit și protiu) cu deuteriu, fiindcă diferența de masă este în cazul acesta mai mare decît la oricare alți izotopi (afară firește de ^{1}H și ^{3}H):

	gr. mol.	p. t.	p. f.	d_4^{25}
Benzen, C_6H_6	78,11	5,5°	80,1°	0,873
Monodeutero-benzen, C_6H_5D	79,25	6,5	—	0,887
Hexadeutero-benzen, C_6D_6	84,15	6,8	79,4	0,943

S-a arătat în alt loc (p. 26) că un atom D este destul de diferit de un atom H, pentru a determina activitate optică. Efectul este însă slab.

Pentru studierea mecanismelor de reacție, izotopii se folosesc în cele mai variate moduri, dictate de particularitățile fiecărei reacții. Una din metode constă în a folosi dizolvanți, catalizatori (de obicei acizi) sau promotori (în cazul reacțiilor de polimerizare) conținînd izotopi și a determina dacă aceștia se încorporează în produsul de reacție. Se pot astfel trage concluzii privind mersul reacției (v. „Reacții de eliminare“, p. 194 și „Reacția Cannizzaro“, p. 701).

O altă metodă constă în a introduce un atom marcat în molecula cercetată și a supune produsul, după reacție, unor degradări sistematice, cu scopul de a stabili locul acestui atom. Ca exemplu vom cita aplicarea metodei atomilor marcați la reacția de schimb între ionii de halogen și de hidrură, catalizată de bromura de aluminiu și decurgînd prin carbocationi (p. 400). Prin marcarea unui atom marginal al izopentanului se constată că, în afară de produsul „normal“ neizomerizat (60%), se mai obțin și alții, rezultați din transpoziții Wagner-Meerwein ale carbocationului intermediar. Despre formarea acestora nu se putea obține nici un fel de informație prin metodele clasice (J. D. Roberts, 1952):



Efectul izotopic cinetic. Metoda atomilor marcaţi se bazează pe premisa că un izotop introdus într-o moleculă se comportă în reacţie în acelaşi mod ca un atom normal. Această presupunere nu este exactă în orice împrejurare. Viteza unei reacţii în care se rupe de ex. o legătură C—H nu este aceeaşi cu viteza ruperii unei legături C—D (v. discuţia unui asemenea caz p. 335).

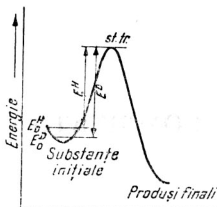


Fig. 61. Variaţia energiei în cursul ruperii legăturilor C—H şi C—D. (E_0^H şi E_0^D — energiile punctului zero; E^H şi E^D — energiile de activare ale legăturilor C—H şi C—D.)

Forţele de legătură electronice, dezvoltate de atomii H şi D, fiind aceleaşi, efectul izotopic observat nu se poate datori decît diferenţei de masă dintre cei doi atomi, adică energiei lor vibratorii. La temperaturi mijlocii, legăturile chimice se află în starea lor vibratorie cea mai joasă, deci au aceeaşi energie vibratorie ca la zero absolut. S-a arătat în alt loc că energia punctului zero, $E_0 = h\nu/2$. Introducînd în ec. 7 (p. 95) se obţine:

$$E_0 = \frac{h}{4\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$$

în care f este constanta de forţă, iar m este masa redusă (v. p. 94) a atomilor H şi C, respectiv D şi C. Toţi factorii din ecuaţia de mai sus au aceeaşi valoare, afară de $1/m$, care va avea valorile:

$$\text{pentru H:} \quad \sqrt{\frac{1+12}{1\cdot 12}} \approx 1,$$

$$\text{iar pentru D:} \quad \sqrt{\frac{2+12}{2\cdot 12}} \approx 0{,}7$$

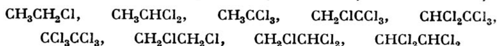
Cum E_0 este direct proporţional cu $\sqrt{1/m}$, urmează că energia punctului zero este mai mare pentru legătura C—H, decît pentru legătura C—D şi în consecinţă, aşa cum reiese din fig. 61, energia de activare a ruperii legăturii C—H este mai mică decît aceea a legăturii C—D. Se calculează de aici că viteza de reacţie a ruperii legăturii C—H va fi (de 5—8 ori) mai mare decît a unei legături C—D şi încă şi mai mare (de 20—30 ori) decît a unei legături C—T, din aceeaşi moleculă.

PARTEA II

COMBINAȚII CU FUNCȚIUNI MONOVALENTE

I. COMBINAȚII HALOGENATE

Combinațiile halogenate organice derivă formal de la hidrocarburi, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi de fluor, clor, brom sau iod. Numărul combinațiilor care pot lua naștere astfel este foarte mare. De la metan derivă cîte patru compuși halogenați pentru fiecare halogen, de ex.: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ și CCl_4; de la etan sînt posibili și cunoscuți nouă derivați clorurați:

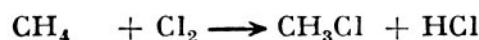


CH_3CH_2Cl, CH_3CHCl_2, CH_3CCl_3, CH_2ClCCl_3, $CHCl_2CCl_3$, CCl_3CCl_3, CH_2ClCH_2Cl, $CH_2ClCHCl_2$, $CHCl_2CHCl_2$

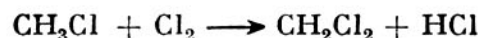
Teoria prevede existența a 29 derivați clorurați ai propanului, 666 ai *n*-hexanului și 1998 ai *n*-heptanului, și tot atîția derivați cu fiecare din ceilalți halogeni. Numai un mic număr dintre aceștia au fost preparați și au importanță practică.

Metode de preparare. 1. Halogenarea directă. Metoda cea mai mult utilizată pentru a introduce atomi de halogen în compușii organici este reacția directă cu halogenii. În paragraful de față ne ocupăm de reacțiile de clorurare, bromurare și iodurare (despre fluorurare v. p. 435). Cu hidrocarburile saturate, halogenii dau reacții de substituție; cu cele nesaturate și aromatice dau, în condiții de reacție diferite, fie reacții de substituție, fie de adiție.

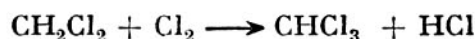
a. Halogenarea alcanilor și cicloalcanilor. Alcanii și cicloalcanii reacționează direct cu clorul și bromul, sub acțiunea luminii. Iodul nu reacționează în acest mod. Un amestec de clor și metan nu reacționează la temperatura camerei, dacă este ținut la întuneric; expus luminii soarelui sau altei surse de lumină, amestecul reacționează mai repede sau mai încet, după intensitatea luminii:



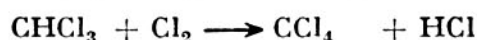
$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$



$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$



$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl$$



$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$$

Oxigenul este un inhibitor al reacţiei, pe care o împiedică chiar în concentraţii mici.

Clorurarea hidrocarburilor saturate se poate efectua şi în absenţa luminii, însă numai la temperatură mai înaltă, 300—600°. Această halogenare termică este o cataliză heterogenă de perete (v. p. 179). În unele procedee industriale se întrebuinţează catalizatori, cum este cărbunele activ, care acţionează numai prin suprafaţa lor.

Omologii metanului se halogenează direct, prin acelaşi mecanism ca metanul. Interes practic prezintă numai clorurarea. Din propan se obţine un amestec al celor doi derivaţi monocloruraţi izomeri, $CH_3CH_2CH_2Cl$ şi $CH_3CHClCH_3$; din butan se formează $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ şi $CH_3CH_2CHClCH_3$; din pentan şi izopentan se obţin toţi derivaţii monocloruraţi posibili, alături de derivaţi di- şi policloruraţi. Ciclohexanul se clorurează fotochimic, dînd monoclorciclohexan.

În aceste reacţii de substituţie ale hidrocarburilor saturate, hidrogenul terţiar este cel mai reactiv, iar hidrogenul primar cel mai puţin reactiv (v. energiile de legătură, p. 140).

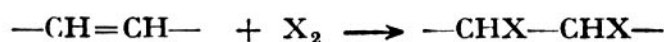
Proporţia în care se formează derivaţii monocloruraţi izomeri ai unei hidrocarburi se poate prevedea pe baza unei reguli empirice, potrivit căreia vitezele de substituţie ale atomilor de hidrogen, în fază vapori, la 300°, cresc în ordinea: primar < secundar < terţiar, în raportul 1,00 : 3,25 : 4,43. În cazul unei molecule care conţine, ca izobutanul, nouă atomi de hidrogen primari şi unul terţiar ($9 \times 1{,}00 + 1 \times 4{,}43 = 13{,}43$) randamentul celor doi derivaţi posibili va fi:

$$(CH_3)_3CH \longrightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2Cl \quad + \quad (CH_3)_3CCl$$

$$\frac{9 \times 1{,}00 \times 100}{13{,}43} = 67\,\% \qquad \frac{1 \times 4{,}43 \times 100}{13{,}43} = 33\,\%$$

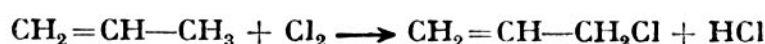
Valorile calculate corespund bine cu cele găsite experimental. La alte temperaturi raporturile primar: secundar: terţiar sînt altele.

b. Halogenarea alchenelor. La temperatura camerei, halogenii se adiţionează la dubla legătură alchenică şi dau combinaţii dihalogenate cu atomii de halogen legaţi de atomi de carbon vecini (v. p. 252):

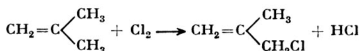


$$-CH{=}CH- \; + X_2 \longrightarrow -CHX{-}CHX-$$

La temperaturi mai înalte de 300° (ajungînd pînă la 600°), alchenele reacţionează cu clorul prin substituţie în *poziţie alilică* (H. B. Hass, 1935). Din propenă se obţine *clorură de alil*, din izobutenă, *clorură de metilalil* („clorură de metalil"):



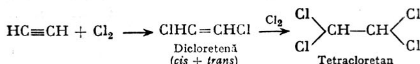
$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl$$



$$CH_2{=}C(CH_3)_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)(CH_2Cl) + HCl$$

Tot prin substituţie în poziţie alilică, dar la temperatură mai joasă, reacţionează alchenele cu bromsuccinimida (p. 260).

c. Halogenarea acetilenei. Acetilena adiționează doi sau patru atomi de clor:



Adiția clorului la acetilenă este o reacție greu de condus, fiindcă poate ușor da naștere la explozii violente, în care se formează carbon și acid clorhidric. Pentru evitarea acestor explozii, care se produc numai în fază gazoasă, cele două gaze se comprimă într-un dizolvant (tetracloretan) care conține și catalizatorul ($SbCl_3$).

d. Halogenarea dienelor decurge prin adiție în pozițiile 1,4, după cum s-a arătat în alt loc (p. 294).

e. Halogenarea hidrocarburilor aromatice. Benzenul reacționează cu clorul sau bromul, în prezență de catalizatori (fer, iod, clorură sau bromură ferică etc.; v. și p. 304) și dă, prin substituție, *clorbenzen*, respectiv *brombenzen*:

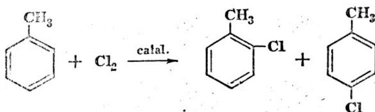
$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

Cu cantități mai mari de halogen se obțin *o-* și *p-diclor-* sau *dibrombenzenii*, alături de derivații trihalogenați și tetrahalogenați. În condiții energice se formează prin substituție *hexaclorbenzen*, C_6Cl_6. La fel reacționează bifenilul, naftalina și celelalte hidrocarburi aromatice. Metoda are întinse aplicații practice.

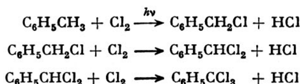
Sub acțiunea luminii, în absența catalizatorilor, benzenul adiționează clor și brom, dînd *hexaclor-*, respectiv *hexabromciclohexan* (p. 306).

Iodul nu substituie direct hidrocarburile aromatice. Se poate însă obține iodbenzen, C_6H_5I, cu randament bun, din benzen și iod în prezența unor agenți oxidanți puternici, cum sînt acidul azotic conc., apa oxigenată sau acidul sulfuric conc. (v. p. 422). Compușii iodurați aromatici se prepară de obicei din combinațiile diazoice aromatice (v. p. 601).

Omologii benzenului reacționează, ca și benzenul, fie prin substituție, fie prin adiție. Astfel, toluenul reacționează cu clorul la întuneric, în prezența catalizatorilor, dînd un amestec de *o-* și *p-clortolueni*:



În absența catalizatorilor și la lumină, substituția are loc numai în catena laterală. După cantitatea de clor introdusă se formează, din toluen, *clorura de benzil*, *clorura de benziliden* și *feniltriclormetanul:*



$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5CH_2Cl + HCl$$
$$C_6H_5CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CHCl_2 + HCl$$
$$C_6H_5CHCl_2 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CCl_3 + HCl$$

După cum se vede, este posibil să se obțină din aceeași hidrocarbură, prin alegerea unor condiții potrivite de reacție, derivați halogenați diferiți.

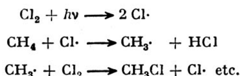
În industrie, clorura de benzil și clorura de benziliden se prepară de obicei prin clorurarea toluenului în prezența triclorurii de fosfor, la întuneric și la fierbere (110—160°). Agentul de clorurare este probabil PCl_5, care cedează ușor atomi de clor. Într-un procedeu mai nou se utilizează drept promotor de clorurare cantități mici de azoizobutironitril (p. 376), temperatura de reacție putînd fi scăzută la 70—90°, cu viteză de reacție mult mărită.

Toate reacțiile de halogenare directă sînt puternic exoterme.

Mecanismul reacțiilor de halogenare directă. Halogenii pot reacționa cu hidrocarburile prin două mecanisme diferite: fie homolitic, prin radicali și atomi liberi, fie heterolitic, prin intermediari ionici. Fiecare din aceste mecanisme se întîlnește atît în substituții cît și în adiții.

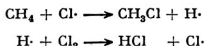
Descoperirea acestui dublu mecanism al reacțiilor de halogenare este importantă din punct de vedere practic, fiindcă permite dirijarea reacției în sensul dorit.

1. *Mecanismul homolitic. a.* Toate reacțiile de halogenare decurgînd numai la lumină, în absență de catalizatori, sînt reacții înlănțuite, inițiate de atomi liberi de clor, după schema cunoscută (p. 181):



$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl\cdot$$
$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + HCl$$
$$CH_3\cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot \quad \text{etc.}$$

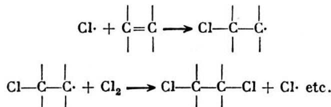
Un alt mecanism imaginabil:



$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow CH_3Cl + H\cdot$$
$$H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$$

este improbabil, din cauza conținutului foarte mare în energie al atomilor liberi de hidrogen ce ar lua naștere.

În mod similar decurge adiția fotochimică a clorului la alchene, de ex. la etenă, în fază gazoasă, sau în dizolvanți nepolari, foarte puri (v. p. 200), sau la benzen în fază lichidă:

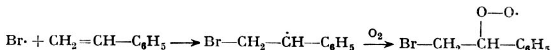


$$Cl\cdot + >C{=}C< \longrightarrow Cl{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot$$
$$Cl{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}\cdot + Cl_2 \longrightarrow Cl{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}Cl + Cl\cdot \quad \text{etc.}$$

Toate aceste procese se termină prin reacțiile uzuale de întrerupere a lanțului, prin suprimarea stării radicalice (p. 182).

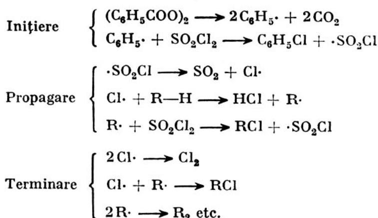
Reacțiile de clorurare prin atomi și radicali liberi pot fi conduse și la întuneric, în prezența inițiatorilor radicalici (de ex. peroxidul de benzoil și azoizobutironitrilul la adiția clorului la benzen și la clorurarea toluenului în catena laterală). Pe de altă parte, reacțiile de acest tip sînt inhibate de oxigenul molecular care, datorită marii sale afinități pentru radicali, formează cu aceștia

radicali peroxidici, R—OO· (v. p. 183 și 548). S-au adus dovezi convingătoare că inhibarea adiției bromului la stiren și alte alchene prin O_2 se datorește unei întreruperi a lanțului de reacții (F. Daniels, 1940):



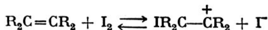
Este probabil că reacția de clorurare în poziție alilică a alchenelor, la temperaturi mai înalte de 300°, decurge de asemenea prin mecanism homolitic, deoarece temperatura ridicată și faza gazoasă favorizează acest mecanism. Bromurarea benzenului în fază gazoasă, la temperaturi mai înalte de 400°, duce, contrar regulilor substituției, la *m*-dibrombenzen (J. P. Wibaut, 1932) și are probabil tot mecanism homolitic.

b. O metodă practică de halogenare a compușilor saturați, cu *clorură de sulfuril* și peroxid de benzoil drept promotor, la temperatură relativ joasă, decurge prin următorul mecanism homolitic (M. S. Kharasch, 1939):



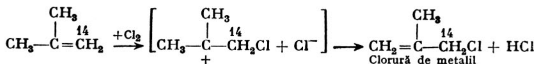
2. *Mecanismul heterolitic. a.* Mecanismul adiției obișnuite ionice a halogenilor la dubla legătură a fost discutat în alt loc (p. 199 și 295), de asemenea mecanismul substituției aromatice (p. 334 și 356).

b. Tendința redusă a iodului de a se adiționa la dubla legătură alchenică se datorește caracterului slab electrofil al iodului, precum și reversibilității acestei reacții. Este probabil că în primul stadiu al reacției, echilibrul este mult deplasat spre stînga:



Așa cum s-a arătat, în prezența unor agenți oxidanți, iodurarea benzenului și chiar a derivaților săi dezactivați decurge ușor și constituie o metodă preparativă convenabilă. Este probabil că în prezența agenților menționați este favorizată formarea speciei electrofile (de ex. I^+ sau I_3^+) căreia i se datorește iodurarea nucleului aromatic. Iodul substituie însă direct compușii aromatici mai reactivi, ca aminele și fenolii.

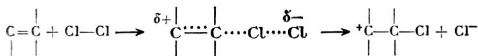
c. Interesantă este o reacție de substituție directă a clorului în izobutenă și în alte alchene, în fază lichidă la temperatură joasă, descoperită de M. Șeșukov (1884), studiată mai tîrziu de V. E. Tișcenko (1939) și de alții. Reacția este rapidă, nu necesită promotori sau lumină și nu este inhibată de oxigen; reacția nu este deci homolitică. Pe de altă parte nu se formează întîi diclorizobutan, fiindcă acest compus nu elimină ușor HCl. Se admite o adiție a ionului de clor pozitiv, la fel ca în adiția heterolitică a halogenilor la dubla legătură (p. 199), urmată de eliminarea unui proton de la o grupă metil:



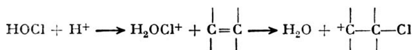
Dovada acestui mecanism a fost adusă pornindu-se de la o izobutenă cu carbon izotopic, aşa cum s-a formulat mai sus. Clorura de metalil formată a fost apoi oxidată cu ozon, obţinîndu-se cloracetonă, CH_3COCH_2Cl, radioactivă şi formaldehidă, CH_2O, inactivă (W. Reeve, 1951).

d. Formarea halohidrinelor din alchene şi halogeni în soluţie apoasă diluată (v. p. 253) decurge printr-un mecanism heterolitic, înrudit cu mecanismul formării compuşilor dihalogenaţi. Într-adevăr, dacă se introduce un curent de clor şi unul de etenă într-un exces mare de apă, se formează la început numai etilenclorhidrină, $HOCH_2CH_2Cl$. Abia după ce concentraţia acesteia trece de 8—10%, începe să se formeze şi dicloretan, $ClCH_2CH_2Cl$, alături de eter β,β′-dicloretilic, $(ClCH_2CH_2)_2O$.

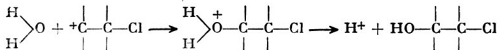
Se credea înainte că prin reacţia clorului cu apa se formează întîi acid hipocloros şi că acesta se adiţionează (din cauze nelămurite) mult mai repede la alchenă decît clorul. S-a dovedit mai tîrziu că reacţia decurge prin *adiţie solvolitică*. Se formează un intermediar ionic prin legarea ionului pozitiv de halogen (provenit direct din Cl_2 sau din reacţia acidului hipocloros cu un acid din soluţie) la alchenă:



sau:



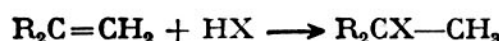
Acesta reacţionează apoi cu apa, prezentă în mare exces:



Dacă, în loc de apă, dizolvantul este un alcool, ROH, se formează eterul clorhidrinei, $ROCH_2CH_2Cl$; dacă este acid acetic, CH_3COOH, se formează acetatul, $CH_3COOCH_2CH_2Cl$. Eterul β,β′-dicloretilic, menţionat mai sus, ia naştere în mod similar din cationul intermediar şi clorhidrina formată în reacţie.

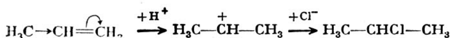
Mecanismul acesta este confirmat prin determinări cinetice făcute la reacţia de adiţie a bromului la stilben, în soluţie de metanol, în care se formează $C_6H_5CHBr—CH(OCH_3)C_6H_5$ (P. D. Bartlett, 1935).

Alte metode de preparare. 2. *Adiţia hidracizilor la alchene*, menţionată înainte (p. 252), este una din metodele fundamentale pentru obţinerea compuşilor halogenaţi. După cum se ştie, conform regulii lui Markovnikov, atomul de halogen se leagă de atomul de carbon cel mai substituit:



$$R_2C{=}CH_2 + HX \longrightarrow R_2CX{—}CH_3$$

a. Această regulă empirică se explică, în teoria electronică, prin efectul inductiv, respingător de electroni $(+I)$, al grupelor alchil (H. J. Lucas, 1924):



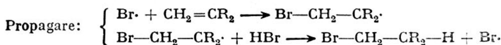
Protonul se adiţionează în sensul prevăzut de regula lui Markovnikov, pentru că astfel se obţin carbocationi secundari, respectiv terţiari, mai stabili decît ionii primari care s-ar forma dacă adiţia ar avea loc în sens invers (v. p. 397).

Trifluorpropena adiţionează hidracizii mult mai greu şi invers decît propena. Aceasta se explică prin efectul inductiv, puternic atrăgător de electroni, al atomilor de fluor:

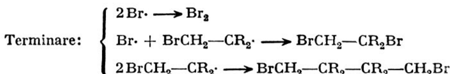
$$F_3C \leftarrow CH = CH_2 + HCl \longrightarrow F_3C—CH_2—CH_2Cl$$

b. După cum s-a arătat în alt loc (p. 252), acidul bromhidric gazos uscat se adiţionează, în *„condiţii peroxidice"*, la alchenele cu structură nesimetrică, în sens invers celui prevăzut de regula lui Markovnikov. Sînt dovezi puternice că mecanismul acestei reacţii este homolitic, prin reacţie înlănţuită (M. S. Kharasch, 1933). Iniţierea are loc prin atomi de brom liberi, care iau naştere prin oxidarea acidului bromhidric cu peroxizi sau cu oxigen sub acţiunea luminii. Oxigenul nu oxidează HBr la întuneric, dar el poate forma cu unele alchene radicali peroxidici (v. p. 258) care oxidează acidul bromhidric:

Iniţiere: $HBr + ROO\cdot \longrightarrow Br\cdot + ROOH$



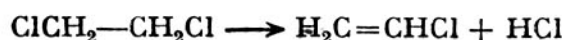
Propagare:
$$\begin{cases} Br\cdot + CH_2{=}CR_2 \longrightarrow Br—CH_2—CR_2\cdot \\ Br—CH_2—CR_2\cdot + HBr \longrightarrow Br—CH_2—CR_2—H + Br\cdot \end{cases}$$



Terminare:
$$\begin{cases} 2\,Br\cdot \longrightarrow Br_2 \\ Br\cdot + BrCH_2—CR_2\cdot \longrightarrow BrCH_2—CR_2Br \\ 2\,BrCH_2—CR_2\cdot \longrightarrow BrCH_2—CR_2—CR_2—CH_2Br \end{cases}$$

În reacţiile de propagare se regenerează atomi de brom liberi, care continuă lanţul de reacţii. Atomul liber de brom, cu un electron neîmperechiat, funcţionează într-un mod comparabil cu un reactant electrofil; el atacă (întocmai ca protonul) acel atom de carbon al dublei legături la care densitatea de electroni este maximă, dînd astfel naştere unui radical liber, $BrCH_2—CR_2\cdot$, cu electronul impar la atomul de carbon vecin. Se explică astfel orientarea „anormală" a adiţiei bromului în condiţii peroxidice. Se explică de asemenea pentru ce efectul peroxidic este foarte slab în cazul acidului clorhidric şi inoperant la acidul fluorhidric (care nu se oxidează) şi de asemenea inoperant la acidul iodhidric (care se oxidează uşor, dînd atomi liberi de iod, prea săraci în energie pentru a reacţiona cu alchenele). Mecanismul acesta explică, în sfîrşit, acţiunea inhibitorilor (de ex. hidrochinona) care micşorează sau opresc complet adiţia acidului bromhidric, prin combinare cu atomii sau radicalii liberi intermediari ai reacţiei. Existenţa radicalilor liberi în cursul acestei reacţii a fost dovedită prin metoda rezonanţei electronice de spin.

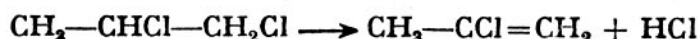
3. *Compuşi halogenaţi prin reacţii de eliminare.* Compuşii 1,2-dihalogenaţi, obţinuţi prin adiţia halogenilor la alchene, elimină hidracizi la tratarea cu hidroxid de potasiu sau cu alte baze şi dau compuşi halogenaţi nesaturaţi. Din 1,2-dicloretan se obţine *clorura de vinil*:



$$ClCH_2—CH_2Cl \longrightarrow H_2C{=}CHCl + HCl$$

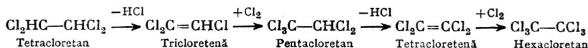
Această reacţie se poate realiza şi catalitic, prin trecerea vaporilor de 1,2-dicloretan, la 250°, peste clorură de bariu.

Din 1,2-dibrometan se obţine, prin încălzire cu baze, *bromura de vinil*, $CH_2{=}CHBr$. Din 1,2-diclorpropan se formează 2-clorpropena:



$$CH_3—CHCl—CH_2Cl \longrightarrow CH_3—CCl{=}CH_2 + HCl$$

Tetracloretanul, obținut prin adiția clorului la acetilenă (v. mai sus), trece, prin tratare cu hidroxizii de sodiu sau de calciu, în *tricloretenă*. Printr-o nouă adiție și eliminare se obține *tetracloretenă*:



$$\underset{\text{Tetracloretan}}{Cl_2HC{-}CHCl_2} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{Tricloretenă}}{Cl_2C{=}CHCl} \xrightarrow{+Cl_2} \underset{\text{Pentacloretan}}{Cl_3C{-}CHCl_2} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{Tetracloretenă}}{Cl_2C{=}CCl_2} \xrightarrow{+Cl_2} \underset{\text{Hexacloretan}}{Cl_3C{-}CCl_3}$$

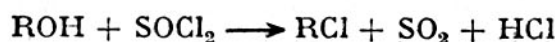
4. *Compuși halogenați din alcooli.* Alcoolii se pot transforma ușor în compuși halogenați, prin încălzire cu acid clorhidric (de obicei, în prezența clorurii de calciu sau de zinc), respectiv cu acid bromhidric sau iodhidric:

$$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + HOH$$

În unele cazuri este avantajos a întrebuința, în locul hidracizilor, halogenuri de fosfor:

$$3ROH + PBr_3 \longrightarrow 3RBr + P(OH)_3$$

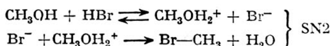
sau clorura de tionil (cu sau fără adaosul unei amine terțiare, cum este piridina):



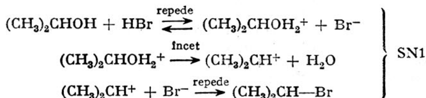
$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

Prepararea compușilor halogenați din alcooli are aplicații întinse, deoarece alcoolii sînt substanțe ușor accesibile și cunoscute în număr mare. Fenolii nu reacționează în acest mod; grupa OH, în acești compuși, este strîns legată de carbon.

Mecanismul reacțiilor de formare ale halogenurilor de alchil, din alcooli și hidracizi, este determinat, după cum a arătat cercetarea cinetică, de natura alchilului. La alchilii primari, reacția decurge cu mecanism bimolecular, la alchilii secundari și terțiari cu mecanism unimolecular (v. p. 186 și 395):

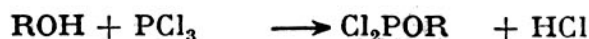


$$\left.\begin{aligned} CH_3OH + HBr &\rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + Br^- \\ Br^- + CH_3OH_2^+ &\longrightarrow Br{-}CH_3 + H_2O \end{aligned}\right\} SN2$$



$$\left.\begin{aligned} (CH_3)_2CHOH + HBr &\overset{\text{repede}}{\rightleftharpoons} (CH_3)_2CHOH_2^+ + Br^- \\ (CH_3)_2CHOH_2^+ &\xrightarrow{\text{încet}} (CH_3)_2CH^+ + H_2O \\ (CH_3)_2CH^+ + Br^- &\xrightarrow{\text{repede}} (CH_3)_2CH{-}Br \end{aligned}\right\} SN1$$

Reacțiile dintre alcooli și halogenuri anorganice (PCl_3, $SOCl_2$) decurg prin intermediari cu caracter de esteri. Cu triclorură de fosfor, la 0°, se formează esteri ai acidului fosforos, care se pot izola. Reacția decurge în trei etape:

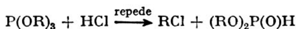


$$ROH + PCl_3 \longrightarrow Cl_2POR + HCl$$

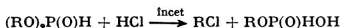
$$ROH + Cl_2POR \longrightarrow ClP(OR)_2 + HCl$$

$$ROH + ClP(OR)_2 \longrightarrow P(OR)_3 + HCl$$

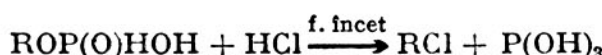
Cînd proporția reactanților este 1 : 1, se formează mai mult Cl_2POR, dar totdeauna iau naștere și ceilalți produși. La slabă încălzire se produc reacții de dealchilare:



$$P(OR)_3 + HCl \xrightarrow{\text{repede}} RCl + (RO)_2P(O)H$$



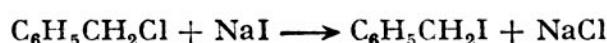
$$(RO)_2P(O)H + HCl \xrightarrow{\text{încet}} RCl + ROP(O)HOH$$



$$ROP(O)HOH + HCl \xrightarrow{\text{f. încet}} RCl + P(OH)_3$$

Despre stereochimia reacțiilor de acest fel, v. vol. II.

5. Compușii iodurați se pot obține din compușii clorurați sau bromurați respectivi, prin încălzire cu o soluție de iodură de sodiu. Din clorura de benzil se formează astfel iodura de benzil:



$$C_6H_5CH_2Cl + NaI \longrightarrow C_6H_5CH_2I + NaCl$$

Metoda nu se poate aplica la compușii halogenați aromatici, din cauza prea micii reactivități a halogenului în aceștia.

Proprietăți fizice. Compușii halogenați organici sînt substanțe incolore (cu excepția celor poliiodurați). Primii termeni din seria omoloagă a halogenoalcanilor sînt gazoși la temperatura obișnuită, ceilalți sînt lichizi (tabela 30). Termenii inferiori ai seriei au puncte de topire scăzute, cei superiori și derivații aromatici disubstituiți (în poziția para), la fel și cei polisubstituiți, sînt solizi.

Densitatea compușilor bromurați și iodurați este, în general, mai mare decît a apei, a celor monoclorurați ceva mai mică.

Tabela 30

Puncte de fierbere ale cîtorva combinații halogenate

	X =	Cl	Br	I
Hlg-metan	CH_3X	—23,7°	+4,5°	+45°
Hlg-etan	CH_3CH_2X	+12,2	38,4	72,8
1-Hlg-propan	$CH_3CH_2CH_2X$	46,5	71,0	102,5
2-Hlg-propan	CH_3CHXCH_3	36,2	59,5	89,5
1-Hlg-butan	$CH_3CH_2CH_2CH_2X$	78,0	101,6	130,5
2-Hlg-butan	$CH_3CH_2CHXCH_3$	68,2	91,2	120
1-Hlg-2-metil-propan	$(CH_3)_2CHCH_2X$	68,5	91,4	120,4
2-Hlg-2-metil-propan	$(CH_3)_3CX$	51,0	73,3	103,3
1-Hlg-pentan	$CH_3(CH_2)_4X$	107	129	156
1-Hlg-hexan	$CH_3(CH_2)_5X$	133	155	179
Halogenură de vinil	$CH_2{=}CHX$	13,9	15,8	56
Halogenură de alil	$CH_2{=}CHCH_2X$	45,7	70,0	102,0
Hlg-benzen	C_6H_5X	132	156	188
Halogenuri de benzil	$C_6H_5CH_2X$	179	198	(descomp.)
Halogenuri de benziliden	$C_6H_5CHX_2$	207	—	—
Trihalogen-fenilmetan	$C_6H_5CX_3$	213	—	—

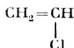
Densitatea compuşilor ioduraţi este mai mare decît a compuşilor bromuraţi corespunzători şi a acestora decît a compuşilor cloruraţi (CH_3I 2,29; CH_3Br 1,73; CH_3Cl 0,953). În aceeaşi serie omoloagă, densitatea cea mai mare o are primul termen, şi ea scade la termenii superiori (C_2H_5Cl 0,928; $C_5H_{11}Cl$ 0,901; $C_8H_{17}Cl$ 0,880). După cum se vede, halogenul este componenta care măreşte densitatea.

Compuşii halogenaţi sînt practic insolubili în apă; în dizolvanţi organici, ca hidrocarburi, alcooli, eter, se dizolvă uşor.

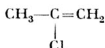
Compuşii halogenaţi alifatici au un miros dulceag şi proprietăţi narcotice. În concentraţie mare sînt toxici. Clorura şi mai ales bromura şi iodura de benzil sînt puternic lacrimogene.

Proprietăţi chimice. Dintre cei trei compuşi halogenaţi ai unui radical oarecare, RCl, RBr, RI, cel mai reactiv este compusul iodurat, cel mai puţin reactiv, cel clorurat.

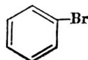
Reactivitatea atomilor de halogen diferă mult, şi în mod caracteristic, cu natura radicalului organic de care sînt legaţi. Din acest punct de vedere, combinaţiile halogenate se pot împărţi în trei categorii, unele considerate ca avînd reactivitate *normală*, altele reactivitate *redusă* sau *mărită*. Prima grupă cuprinde compuşii halogenaţi ai alcanilor şi cicloalcanilor, de felul clormetanului, CH_3Cl, brompentanului, $C_5H_{11}Br$, iodciclopentanului. În cea de-a doua grupă se întîlnesc derivaţii alchenelor şi ai hidrocarburilor aromatice, cu atomul de halogen direct legat de unul din atomii de carbon ai dublei legături sau ai nucleului aromatic, de ex.:



Clorură de vinil

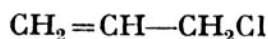


2-Clorpropenă

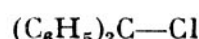


Brombenzen

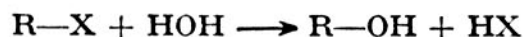
În acei compuşi halogenaţi ai alchenelor în care atomul de halogen nu este legat direct de unul din atomii dublei legături şi în compuşii halogenaţi aromatici în care atomul de halogen este situat în catena laterală, el are o reactivitate normală. Cînd între atomul de halogen şi dubla legătură sau nucleul benzenic se află un singur atom de carbon, cum este cazul la clorurile de alil şi de benzil şi mai mult încă la trifenilclormetan, reactivitatea halogenului este mărită faţă de aceea a halogeno-alcanilor, de ex. în:


$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$
Clorură de alil

$C_6H_5CH_2{-}Cl$
Clorură de benzil


$(C_6H_5)_3C{-}Cl$
Trifenilclormetan

Diferenţele de reactivitate se constată calitativ din comportarea compuşilor halogenaţi, aparţinînd diverselor clase, în reacţia de hidroliză. Această reacţie conduce, în cazul compuşilor monohalogenaţi, la alcooli:


$$R{-}X + HOH \longrightarrow R{-}OH + HX$$

La compuşii halogenaţi cu reactivitate *normală*, reacţia de hidroliză se produce prin încălzire cu un hidroxid alcalin în soluţie apoasă sau alcoolic-apoasă. Se observă, se înţelege, şi între compuşii halogenaţi aparţinînd ace-

leiaşi grupe, nenumărate gradaţii: unii reacţionează cu o soluţie diluată de hidroxid sau chiar cu carbonat alcalin, alţii numai cu soluţii concentrate, iar timpul de reacţie necesar pentru hidroliza completă poate fi mai lung sau mai scurt.

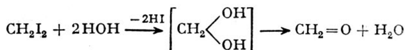
Compuşii halogenaţi cu reactivitate *redusă*, de felul clorurii de vinil şi clor- sau brombenzenului, nu pot fi hidrolizaţi, în aceste condiţii. La aceşti compuşi, hidroliza nu se poate realiza decît prin aplicarea unor condiţii extreme. Aşa de ex. hidroliza clorbenzenului, pentru a obţine fenol:

$$C_6H_5Cl + HOH \longrightarrow C_6H_5{-}OH + HCl$$

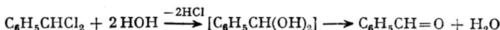
reuşeşte numai prin încălzire cu hidroxid de sodiu concentrat, sub o presiune de 350 at la 380° (v. şi cap. „Fenoli").

Compuşii halogenaţi cu reactivitate *mărită* se hidrolizează, dimpotrivă, foarte uşor: clorurile de alil şi de benzil se transformă în alcoolii alilic şi benzilic, prin simplă fierbere cu un mare exces de apă (excesul este necesar fiindcă reacţia este reversibilă). Trifenilclormetanul se hidrolizează chiar cu apă rece şi dă trifenilmetanolul $(C_6H_5)_3C{-}OH$.

Reacţiile compuşilor halogenaţi cu reactivitate normală. Am văzut mai sus că prin hidroliza compuşilor monohalogenaţi se obţin alcooli. Compuşii dihalogenaţi cu doi atomi de halogen legaţi de acelaşi atom de carbon dau aldehide sau cetone. Intermediar se admite apariţia unui alcool dihidroxilic, care însă nu poate fi izolat, căci pierde imediat o moleculă de apă. Diiodmetanul (iodura de metilen) dă astfel formaldehidă, iar clorura de benziliden, benzaldehidă:

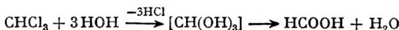


$$CH_2I_2 + 2HOH \xrightarrow{-2HI} \left[CH_2\langle{}^{OH}_{OH}\right] \longrightarrow CH_2{=}O + H_2O$$

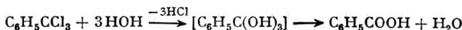


$$C_6H_5CHCl_2 + 2HOH \xrightarrow{-2HCl} [C_6H_5CH(OH)_2] \longrightarrow C_6H_5CH{=}O + H_2O$$

Compuşii cu trei atomi de halogen, la acelaşi atom de carbon, dau acizi. Din cloroform se formează acid formic şi din feniltriclormetan, acid benzoic:

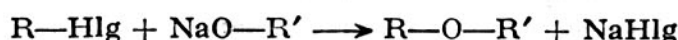


$$CHCl_3 + 3HOH \xrightarrow{-3HCl} [CH(OH)_3] \longrightarrow HCOOH + H_2O$$



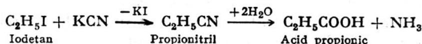
$$C_6H_5CCl_3 + 3HOH \xrightarrow{-3HCl} [C_6H_5C(OH)_3] \longrightarrow C_6H_5COOH + H_2O$$

Cu alcoxizii metalelor alcaline, de ex. cu etoxidul de sodiu, C_2H_5ONa, sau cu fenoxidul de sodiu, C_6H_5ONa, compuşii halogenaţi dau eteri:



$$R{-}Hlg + NaO{-}R' \longrightarrow R{-}O{-}R' + NaHlg$$

Întinse aplicaţii practice are reacţia compuşilor halogenaţi cu cianura de potasiu sau de sodiu, care duce la *nitrili*. Aceştia conţin în moleculă un atom de carbon mai mult decît combinaţia halogenată primitivă. Se realizează deci lungirea catenei de carbon. Nitrilii se pot transforma în acizi organici, prin hidroliză cu acizi sau cu baze:



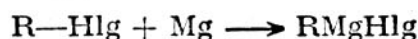
$$\underset{\text{Iodetan}}{C_2H_5I} + KCN \xrightarrow{-KI} \underset{\text{Propionitril}}{C_2H_5CN} \xrightarrow{+2H_2O} \underset{\text{Acid propionic}}{C_2H_5COOH} + NH_3$$

Alte reacții importante ale compușilor halogenați sînt condensarea cu hidrocarburi aromatice în prezența clorurii de aluminiu după Friedel-Crafts și reacția cu amoniac și cu amine (v. cap. „Amine").

Față de agenții oxidanți, compușii halogenați sînt în general stabili. Agenții reducători îi transformă în hidrocarburi (p. 224).

Toate aceste reacții nu sînt posibile decît la compușii halogenați descriși mai sus ca avînd o reactivitate normală sau mărită. Ele nu sînt date de compușii halogenați nesaturați sau aromatici, cu atomi de halogen direct legați de atomii dublei legături sau ai nucleului aromatic.

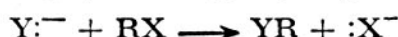
Singură reacția cu magneziul, care duce la compuși organo-magnezieni, are loc practic cu toți compușii halogenați, indiferent de natura radicalului organic de care este legat halogenul:



$$R{-}Hlg + Mg \longrightarrow RMgHlg$$

Mecanismele reacțiilor compușilor halogenați. Împărțirea compușilor halogenați în compuși cu reactivitate normală, redusă și mărită, deși practică, este cu totul aproximativă. Informații exacte despre reactivitatea acestor compuși se pot obține numai prin studii cinetice, efectuate în număr mare în acest domeniu (C. K. Ingold și școala sa, după 1930).

Reacțiile caracteristice ale compușilor halogenați sînt *reacții de substituție nucleofilă:*



$$Y{:}^- + RX \longrightarrow YR + {:}X^-$$

Acestea pot decurge fie după *mecanismul unimolecular* solvolitic (SN1), fie după *mecanismul bimolecular* (SN2), așa cum s-a arătat înainte (p. 186). Mecanismul de reacție, în cazul unui anumit compus halogenat, RX, este determinat: în primul rînd de natura radicalului R, apoi de reactantul nucleofil (respectiv de dizolvant și mediul de reacție în reacțiile solvolitice) și de natura halogenului X.

1. Natura halogenului X are influență mică asupra mersului reacției. Atît în reacțiile cu mecanism SN1 cît și în cele cu mecanism SN2, reactivitatea crește în ordinea:

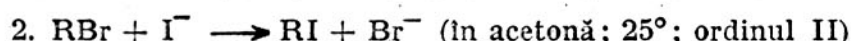
$$F \ll Cl < Br < I$$

Fluorul este cel mai inert dintre halogeni în reacțiile nucleofile, distanțîndu-se de ceilalți halogeni, datorită energiei mari a legăturii C—F (v. tabela p.134), care compensează afinitatea mare pentru electroni (tendința mare de a trece în stare de ion) a acestui element. Fluorul legat de carbon este însă foarte sensibil față de catalizatorii acizi (v. și p. 438), spre deosebire de ceilalți halogeni puțin sensibili la această cataliză. Descompunerea violentă, presupusă spontană, adesea observată la compușii monofluorurați alifatici este o reacție catalizată de urme de acizi și continuată autocatalitic de acidul (HF) format în reacție.

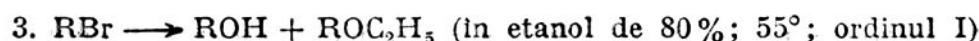
2. Reactantul Y sau mediul de reacție influențează adînc mersul reacției. Reactanții puternic nucleofili, cum sînt ionii HO^-, RO^-, RS^- etc., favorizează mecanismul SN2. Dimpotrivă, dizolvanții cu putere nucleofilă mai mică, dar putere mare de solvatare pentru ioni, cum sînt $C_2H_5OH < CH_3OH \ll H_2O < HCOOH$, determină mersul reacției după mecanismul SN1. Apa, care dispune de cea mai mare putere de solvatare pentru ioni, nu poate fi utilizată singură, din cauză că nu dizolvă compușii halogenați. De aceea apa se folosește în amestec cu dizolvanți organici, de ex. cu etanol sau acetonă.

3. *a.* Natura radicalului R determină hotărîtor, după cum s-a mai spus, mersul reacției. Chiar compușii halogenați clasificați printre aceia cu „reactivitate normală" se diferențiază considerabil în ce privește reactivitatea. Au fost efectuate măsurători de viteze de reacție la următoarele patru reacții:

Seria: 1. $RBr + C_2H_5O^- \longrightarrow ROC_2H_5 + Br^-$ (în etanol; 55°; ordinul II)



2. $RBr + I^- \longrightarrow RI + Br^-$ (în acetonă; 25°; ordinul II)



3. $RBr \longrightarrow ROH + ROC_2H_5$ (în etanol de 80%; 55°; ordinul I)

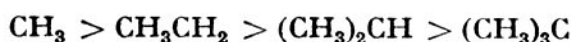
4. $RBr \longrightarrow ROOCH$ (în acid formic; 100°; ordinul I)

Fiecare dintre aceste reacții a fost efectuată cu următoarele bromuri de alchili primari, secundari și terțiari, găsindu-se următoarele viteze de reacție relative:

		$CH_3—Br$	$CH_3—CH_2—Br$	$(CH_3)_2CH—Br$	$(CH_3)_3C—Br$
Viteze relative (v pentru $C_2H_5 = 1$)	1.	23	1	(0,025)	—
	2.	145	1	0,008	—
	3.	2,5	1	1,7	8600
	4.	0,6	1	26	10^8

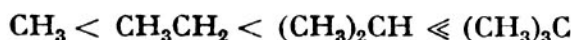
Măsurătorile cinetice au arătat că reacțiile din primele două serii sînt de ordinul II, iar cele din ultimele două serii de ordinul I. Cifra de sub fiecare formulă indică viteza reacției substanței respective, care însă în loc de a fi exprimată în unități absolute este raportată, pentru mai ușoară comparație, la viteza bromurii de etil luată ca unitate.

După cum se vede, în condiții în care domnește practic exclusiv mecanismul SN2 (experiențele din seriile 1 și 2), bromura de metil reacționează cel mai repede, iar bromura de *tert*-butil, practic deloc. Vitezele acestor reacții (experiențele fiind efectuate în condiții comparabile) descresc deci, după natura alchilului, în ordinea:



$$CH_3 > CH_3CH_2 > (CH_3)_2CH > (CH_3)_3C$$

Dimpotrivă, în reacțiile în care predomină mecanismul SN1 (seriile 3 și 4), influența acelorași radicali se inversează, cel mai reactiv fiind acum radicalul *tert*-butil:

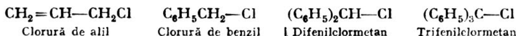


$$CH_3 < CH_3CH_2 < (CH_3)_2CH \ll (CH_3)_3C$$

Aceste scăderi și creșteri ale vitezelor de reacție coincid cu cele prevăzute de teoria electronică. Grupele metil (și la fel celelalte grupe alchil) sînt grupe respingătoare de electroni (efect $+I$). Acumularea de grupe metil (sau alt alchil), la atomul de carbon care constituie „centrul de reacție", mărește densitatea de electroni la acest atom. În reacțiile cu mecanism SN2, forța motoare a reacției este formarea legăturii dintre centrul de reacție și electronii neparticipanți ai reactantului Y: (v. p.187). Mărirea densității de electroni la centrul de reacție micșorează afinitatea acestuia pentru Y: și este deci nefavorabilă mecanismului SN2. Dimpotrivă, mărirea densității de electroni la centrul de reacție favorizează expulzarea anionului X^- (adică facilitează ionizarea) și totodată stabilizează carbocationul R^+(v. p. 397). În consecință, acumularea de grupe metil (sau alt alchil) la centrul de reacție favorizează mecanismul SN1.

Mecanismele SN1 și SN2 sînt de fapt niște *cazuri limită* extreme; în realitate există și *cazuri de mijloc*. Printre acestea se numără reacțiile halogenurilor de alchil secundare, efectuate în anumite condiții. Acestea pot fi tratate (cinetic) ca și cum unele molecule din amestec reacționează după mecanismul SN1, iar altele după SN2. Mai probabil este însă că aceste reacții decurg după un *mecanism intermediar*. Este probabil că între mecanismul SN2 (prin stare de tranziție) și mecanismul SN1 (printr-un carbocation intermediar) există o serie de mecanisme intermediare. Putem să ne reprezentăm cazurile de mijloc prin curbe analoage figurii 59 *b* (p. 335), dar cu minimul mai puțin pronunțat. Acestea corespund unor stări de tranziție în care distanțele R—Y și R—X nu sînt egale, adică în care legătura R—Y se formează parțial înainte ca grupa deslocuită, X, să se fi depărtat complet. Cunoștințele noastre despre aceste stări de mijloc se bazează mai ales pe efectele sterice (gradul de racemizare) care însoțesc reacțiile de acest tip (vol. II, „Stereochimia II").

b. Trecînd acum la compușii halogenați cu *reactivitate mărită* (v. p. 427), cum sînt:

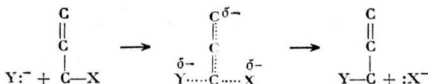


$CH_2{=}CH—CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2—Cl$	$(C_6H_5)_2CH—Cl$	$(C_6H_5)_3C—Cl$
Clorură de alil	Clorură de benzil	Difenilclormetan	Trifenilclormetan

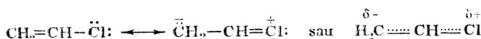
se constată că toți aceștia pot da naștere, prin ionizare, unor carbocationi stabilizați prin conjugare. În consecință este de prevăzut la acești compuși o mare tendință spre reacții cu mecanism SN1.

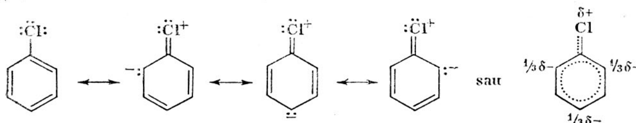
(După o regulă empirică, o grupă fenil, legată de centrul de reacţie, exercită aceeaşi influenţă asupra cineticii reacţiei ca două grupe alchil.)

Experienţa arată într-adevăr că difenilclormetanul şi trifenilclormetanul reacţionează numai conform mecanismului SN1. Clorurile de alil şi de benzil sînt cazuri de mijloc. Clorura de alil reacţionează, după condiţii, fie după mecanismul SN1, fie după SN2 (în ambele cazuri reacţionează mai repede decît clorura de *n*-propil). În reacţiile SN1, carbocationul alil, $CH_2=CH-CH_2^+$, este stabilizat printr-un efect de conjugare specific acestui ion (p. 398 şi 486). Accelerarea reacţiilor cu mecanism SN2 se datoreşte conjugării orbitalului π al dublei legături cu orbitalul stării de tranziţie. Prin aceasta, densitatea de electroni la centrul de reacţie este micşorată, starea de tranziţie este stabilizată; energia de activare pentru atingerea stării de tranziţie este mai mică:



c. În compuşii cu *reactivitate redusă*, cum sînt clorura de vinil şi clorbenzenul, atomul de clor este conjugat prin electronii săi neparticipanţi cu electronii π ai dublei legături, respectiv ai nucleului aromatic (conjugare *p*-π; v. p. 72).





Aceste deplasări de electroni se recunosc şi în multe proprietăţi fizice ale acestor compuşi cum sînt momentul electric (p.112), distanţele interatomice (p.87), spectrele de absorbţie în ultraviolet etc. Atomul de clor, în aceşti compuşi, fiind parţial dublu legat de carbon, el nu prezintă nici o tendinţă de a ioniza. Mecanismul SN1 este deci exclus. Pe de altă parte, la trecerea de la starea iniţială la starea de tranziţie a mecanismului SN2 (singurul observat) consumul de energie este mai mare decît într-o reacţie de acelaşi tip a unui compus halogenat normal, căci la energia de activare a reacţiei normale se adaugă energia de conjugare; de aceea viteza de reacţie este mai mică.

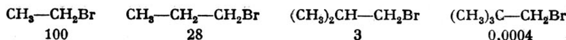
4. *Efecte sterice în substituţiile nucleofile.* *a.* În afară de efectele electronice (*I* şi *E*), ce influenţează mecanismul şi vitezele reacţiilor compuşilor halogenaţi în modul arătat mai sus, mai joacă un rol important şi anumite efecte sterice.

S-a remarcat, de ex., că o reacţie cu mecanismul SN2 este imposibilă sau foarte improbabilă la o halogenură de *terţ*-butil, $(CH_3)_3CX$, din cauză că acest mecanism cere ca atacul reactantului Y: să se producă „pe la spate", adică prin faţa tetraedrului opusă colţului ocupat de X (v. formula p. 189). Construindu-se sau desenîndu-se un model molecular la scară, se poate arăta că, de ex., un ion Cl^- nu se poate apropia „pe la spate", pînă la distanţa stării de tranziţie, de atomul central al unui compus $(CH_3)_3CX$, din cauza grupelor CH_3 ce ocupă tot spaţiul în această regiune a moleculei. În concordanţă cu această prevedere teoretică nu au fost observate niciodată reacţii cu mecanism SN2 la halogenurile de *terţ*-butil.

Acesta este un caz de *împiedicare sterică* a unei reacţii cu mecanism SN2 (despre alte cazuri de împiedicare sterică, v. vol. II).

b. Reacţiile cu mecanism SN2 sînt împiedicate steric nu numai de grupe metil situate în poziţia α, dar şi de grupe din poziţia β faţă de centrul de reacţie, după cum se vede din scăderea

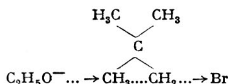
considerabilă a vitezelor relative de reacție ale următoarelor bromuri de alchil (în reacția cu ionul EtO^-, în etanol, la 55°; v. și p. 507):



$CH_3—CH_2Br$	$CH_3—CH_2—CH_2Br$	$(CH_3)_2CH—CH_2Br$	$(CH_3)_3C—CH_2Br$
100	28	3	0,0004

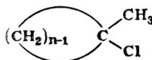
Ultimul compus din această serie, *bromura de neopentil*, este atît de inert în condițiile reacției SN2, încît s-a crezut multă vreme că el nu reacționează cu etoxid de sodiu, $C_2H_5O^-$. Reacția cu acest compus totuși are loc, dar viteza ei este extrem de mică (energia de activare, $E = 26,2$ kcal față de 21,0 kcal la reacția similară a bromurii de etil). Entropia de activare este de asemenea mică (factorul de frecvență din ecuația lui Arrhenius, $A = 2 \cdot 10^9$ față de $2 \cdot 10^{11}$ la C_2H_5Br; v. p. 170), ceea ce indică o cauză sterică a încetinirii reacției. Produsul de reacție este, în aceste condiții, cel normal (netranspus), eterul etil-neopentilic $(CH_3)_3C—CH_2OC_2H_5$ (E. D. Hughes, 1946).

Examinarea modelelor moleculare arată că grupele metil ale bromurii de neopentil stau în calea reactantului Y, în cursul atacului „pe la spate" asupra grupei CH_2Br:



Împiedicarea sterică nu joacă nici un rol, precum este ușor de prevăzut, în reacțiile solvolitice catalizate de ioni metalici ale bromurii de neopentil, în care se formează un carbocation $(CH_3)_3C—CH_2^+$. Aceste reacții sînt însoțite de transpoziție intramoleculară.

Despre inhibarea sterică a reacțiilor de tip SN1, prin împiedicarea carbocationului de a adopta o configurație plană, s-a vorbit în alt loc (p. 397).

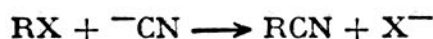


c. Compușii halogenați ai cicloalcanilor reacționează cu viteze mult diferite, în raport cu mărimea inelului. Ca exemplu menționăm reacția de solvoliză (în etanol de 80 %, la 25°) a clorurilor terțiare corespunzînd formulei generale de mai sus. Cifrele de mai jos sînt viteze relative (v), raportate la viteza de solvoliză, în aceleași condiții, a clorurii de *terț*-butil, $(CH_3)_3CCl$, luată ca unitate (J. D. Roberts; H. C. Brown, 1951):

$n =$	3	4	5	6	7	8	9	10	15
$v =$	~0	~1	44	0,3	38	100	15	6	0,6

Remarcabile sînt vitezele mici ale reacțiilor clorurilor de ciclopropil și ciclohexil și vitezele mari ale reacțiilor clorurii de ciclopentil și clorurilor ciclurilor medii. Aceste diferențe se datoresc unor efecte de conformație, ce nu sînt încă prea bine înțelese.

5. *Influența dizolvantului.* Reacția de substituție a halogenului reactiv din halogenuri de alchil, cu cianuri alcaline, are un mecanism SN2:

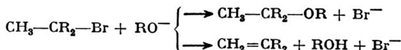


$$RX + {}^-CN \longrightarrow RCN + X^-$$

Reacția dintre iodura de metil și ionul de cianură are loc de $5 \cdot 10^5$ ori mai repede în dimetilformamidă (un dizolvant aprotic dipolar; v. p. 210) decît în apă. Halogenurile de alchil primare și secundare reacționează repede și curat în acest dizolvant, precum și în dimetilacetamidă și în dimetilsulfoxid, cu randamente de 60—90 % și fără formare de izonitrili. Chiar bromura de neopentil reacționează în acest mod (fără transpoziție), în timp ce clorura de *terț*-butil dă numai

izobutenă (eliminare E1), demonstrînd astfel tendinţa redusă a compuşilor halogenaţi terţiari de a participa la reacţii SN2 (Friedman şi Schechter, 1960).

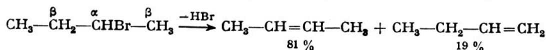
6. *Reacţii de eliminare. a.* Substituţia nucleofilă a halogenurilor de alchil este adesea însoţită de reacţii de eliminare, ducînd la alchene (v. şi p. 194) (R = alchil sau H):



Dirijarea reacţiei, în sensul substituţiei sau eliminării, este determinată de structura compusului halogenat şi de natura reactantului nucleofil, respectiv a mediului. În cele mai favorabile condiţii, halogenurile de alchili primari (*n*-propil, *n*-butil) nu dau alchene peste 10%, în timp ce halogenurile de alchili secundari dau pînă la 80%, iar cele de alchili terţiari dau chiar 100% alchene.

Condiţiile mecanismului SN2 (bază tare, etanol anhidru) sînt mai favorabile eliminării decît ale mecanismului SN1 (mediu neutru sau acid, de ex., etanol apos). În condiţiile mecanismului SN1, proporţia de alchenă scade, la halogenurile de alchili terţiari, la 15—35%.

b. Regula lui A. M. Zaiţev (1875). Atunci cînd eliminarea de hidracid, HX, dintr-un compus halogenat, poate avea loc în mai multe moduri diferite, se elimină de preferinţă hidrogen de la atomul de carbon β cel mai sărac în hidrogen. Cu alte cuvinte: se formează în cantitate mai mare alchena substituită cu cel mai mare număr posibil de grupe alchil la dubla legătură:

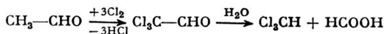


Regula lui Zaiţev se aplică şi la eliminarea apei din alcooli (p. 248). Despre mecanismul reacţiilor care se conformează acestei reguli empirice, v. regula lui Hofmann (p. 577).

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Clormetanul, clorura de metil,* CH_3Cl, (p. t. —103°; p. f. —23,7°) se poate obţine împreună cu ceilalţi derivaţi cloruraţi ai metanului, prin clorurarea directă a acestei hidrocarburi, după cum s-a arătat. Clormetanul pur se prepară prin tratarea alcoolului metilic cu acid clorhidric sub presiune. Produsul gazos al reacţiei se spală cu apă şi cu acid sulfuric concentrat, se lichefiază apoi prin comprimare şi se păstrează în cilindri de oţel. Clormetanul se întrebuinţează în industria frigului şi ca agent de metilare.

Diclormetanul, clorura de metilen, CH_2Cl_2 (p. t. —97°; p. f. 40°; d^{20} 1,34) se fabrică prin clorurarea directă a metanului; serveşte ca dizolvant.

Triclormetanul, cloroformul, $CHCl_3$ (p. f. 62,1°; d^{20} 1,50) se prepară din alcool etilic sau din acetonă, prin încălzire cu o soluţie de clorură de var. Alcoolul etilic este întîi oxidat de clorura de var în acetaldehidă, care este apoi transformată prin clorurare în tricloracetaldehidă sau *cloral.* În loc de alcool se întrebuinţează astăzi, ca materie primă, şi acetaldehida uşor de obţinut. Sub acţiunea alcalinităţii din clorura de var, cloralul este apoi scindat hidrolitic în cloroform şi sarea acidului formic (reacţie haloformă, v. vol. II):



Acetona reacţionează la fel, dînd mai întîi tricloracetona, Cl_3CCOCH_3, care se scindează în cloroform şi acid acetic.

Cloroformul servește ca dizolvant pentru grăsimi, rășini, sulf etc. Este prima combinație organică întrebuințată ca narcotic (1848), făcînd posibilă dezvoltarea modernă a chirurgiei. Cloroformul, expus la aer, se autoxidează și conține mici cantități de fosgen, $COCl_2$, care, fiind toxic, poate produce accidente în timpul narcozei. Reacția aceasta este inhibată complet de un mic adaos (1%) de alcool.

Triiodmetanul, iodoformul, CHI_3, se obține în mod asemănător cu cloroformul, prin tratarea alcoolului sau acetonei cu o soluție de iod în hidroxid de sodiu. Reacția are importanță și ca metodă analitică pentru recunoașterea prezenței grupelor CH_3CO sau CH_3CHOH într-o moleculă. Formează cristale galbene, cu p. t. 119° și miros puternic.

Tetraclormetanul, tetraclorura de carbon, CCl_4 (p. f. 76°, d^{20} 1,60) se prepară industrial prin clorurarea directă a metanului sau din sulfură de carbon și clor în prezența unor mici cantități de clorură de antimoniu:

$$CS_2 + 3\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Tetraclorura de carbon este un lichid necombustibil, foarte stabil față de aer, lumină, căldură, umezeală, diverși agenți chimici, printre care clorul. Servește pe scară întinsă ca dizolvant și lichid de umplere în stingătoarele de incendiu.

Cloretanul, clorura de etil, C_2H_5Cl (p. t. $-142°$; p. f. $+12{,}2°$) se obține din alcool etilic și acid clorhidric, în prezența clorurii de zinc, sau, industrial, prin adiția acidului clorhidric la etenă, în prezență de catalizatori: clorură ferică sau clorură de aluminiu. Principala întrebuințare a cloretanului este la fabricarea tetraetil-plumbului. Mai servește ca agent de etilare și în medicină ca narcotic.

Derivați monoclorurați ai pentanului și izopentanului, conținînd 50—60% izomeri primari, se obțin industrial prin clorurarea directă a acestor hidrocarburi (izolate din petrol), în fază gazoasă, la 300°. Compușii aceștia servesc la fabricarea alcoolilor respectivi, prin hidroliză.

Clorura de vinil, $CH_2{=}CHCl$, a dobîndit în ultimii ani o mare importanță tehnică. Acest compus se obține prin adiția acidului clorhidric la acetilenă, la 160°, în prezența clorurii mercurice (v. p. 287), sau din dicloretan, prin eliminare de HCl cu baze (p. 424) sau catalitic.

Clorura de vinil este un gaz cu p. f. $-13{,}9°$. Se conservă la rece sau în vase de presiune, în prezență de inhibitori (hidrochinonă).

Policlorura de vinil, obținută prin polimerizarea clorurii de vinil în emulsie (p. 273), este una dintre masele plastice cele mai utilizate. Se fabrică atît polimerul simplu cît și copolimeri cu acetat de vinil sau cu acrilonitril.

Polimerul simplu se înmoaie la cca. 80°, dar curge abia între 160 și 180° (după greutatea moleculară, care variază la produsul tehnic între 50 000—80 000), cu ușoară descompunere. Din cauza aceasta se utilizează fie plastifiat (de ex. cu ftalat de butil sau mai bine cu ftalat de octil) sau se fabrică un copolimer cu 5% acetat de vinil (p. 273), care nu diferă decît puțin de polimerul simplu, dar este suficient de plastic la 150°, temperatură la care este încă stabil. Din policlorură de vinil, conținînd eventual materiale de umplutură, se fabrică, prin presare sau extrudere, materiale izolante electrice, tuburi pentru scurgeri și pentru industria chimică (ce se pot îndoi și forma în flacără) și alte obiecte. Acestea sînt remarcabile prin insolubilitatea și marea lor rezis-

tenţă chimică. Copolimerii cu 12—20 % acetat de vinil, mai solubili, servesc pentru fabricarea de fibre, cu mare rezistenţă chimică (filtre) şi imputrescibile (plase de pescuit), dar cu slabă rezistenţă la căldură şi greu de colorat. Pentru fabricarea de fibre se utilizează şi un copolimer cu acrilonitril (18 %).

Hexaclorciclohexanul, obţinut prin adiţia clorului la benzen în condiţii homolitice (p. 306 şi p. 421), este un amestec de cinci diastereoizomeri numiţi izo-

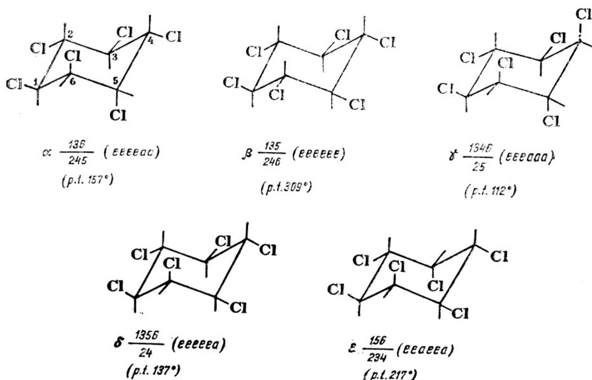


Fig. 62. Configuraţiile a cinci din izomerii cunoscuţi ai hexaclorciclohexanului.

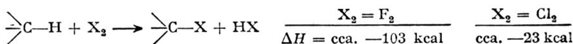
merii α . . . ε. Sînt posibili în total opt izomeri derivînd de la forma scaun a ciclohexanului; dintre aceştia se cunosc pînă astăzi şapte. Prin cercetare cu raze X au fost determinate poziţiile atomilor de clor, în inelul ciclohexanic; configuraţiile izomerilor sînt cele indicate în fig. 62. Cifrele de sub fiecare formulă (în formă de fracţie) indică aşezarea atomilor de clor de o parte sau de alta a inelului *(cis-trans)*; literele indică poziţia ecuatorială, respectiv axială, a atomilor de clor (v. p. 242). Izomerul α poate exista, conform teoriei, în forma a doi enantiomeri (v. p. 464). Izomerii α, β, γ etc. pot fi separaţi prin cristalizare fracţionată sau mai bine prin metoda cromatografică. Cel mai stabil este izomerul β, cu configuraţia cea mai simetrică (moment electric $\mu = 0$). Izomerul γ este un insecticid puternic, folosit pe scară mare. El apare în proporţie de cca. 13%, alături de ceilalţi izomeri, în amestecul de clorurare al benzenului. Ca insecticid se utilizează fie un concentrat în izomer γ, fie izomerul γ pur („Lindan").

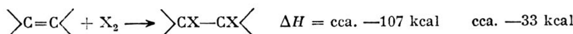
Compuşi organici ai fluorului. Cunoaşterea compuşilor organici ai fluorului a fost mult întîrziată, din cauza dificultăţilor experimentale, în special în ce priveşte obţinerea şi manipularea fluorului elementar, dar timpul pierdut a fost în mare măsură recuperat în anii din urmă. Proprietăţile compu-

şilor organici fluoruraţi sînt în multe privinţe foarte deosebite de ale compuşilor celorlalţi halogeni.

Metode de preparare. 1. *Fluorurarea directă.* Reacţiile la care participă molecule F_2 sînt puternic exoterme; odată iniţiate, ele scapă uşor de sub control, decurgînd cu violenţă extremă. În aceste condiţii moleculele organice sînt distruse, ajungîndu-se pînă la CF_4 şi HF (arderi în fluor).

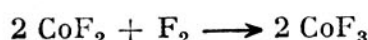
Exotermicitatea mare a reacţiilor fluorului iese în evidenţă prin comparaţie cu reacţiile similare ale clorului.





Căldurile de reacţie sînt deci destul de mari pentru a produce ruperi de legături C—C (—81 kcal). Energia de legătură la C—F este evaluată la —116 kcal.

Se pot totuşi realiza reacţii de fluorurare directă, diluînd substanţele cu gaze inerte (N_2) şi luînd măsuri pentru îndepărtarea rapidă a căldurii de reacţie (de ex. prin introducere de site de cupru sau argint în vasul de reacţie etc.). Argintul se transformă probabil la suprafaţă în AgF_2, iar această difluorură este adevăratul agent de fluorurare (temperatura de lucru 200—300°). Rezultate bune s-au obţinut şi printr-o metodă de fluorurare indirectă, care foloseşte ca agenţi de fluorurare fluoruri metalice în starea lor de oxidare superioară, de ex. CoF_3, CeF_4 şi MnF_3:

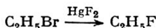


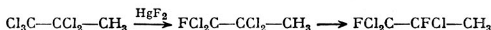
Prin aceste metode se realizează, de obicei, o înlocuire totală a hidrogenului din molecula hidrocarburii, obţinîndu-se perfluoruri, numite şi *fluorocarburi.* Aşa de ex., din *n*-heptan, C_7H_{16}, se obţine perfluorheptan, C_7F_{16}, alături de produşi de fragmentare a moleculei. Benzenul supus fluorurării directe dă, ca produs principal, perfluorciclohexan, C_6F_{12}, alături de CF_4, C_2F_6, C_3F_8, C_4F_{10} şi de C_5F_{10} (decafluorciclopentan). Nu s-a putut izola nici un produs de substituţie aromatic. În mod asemănător s-a obţinut, din tetralină, perfluordecalină, $C_{10}F_{18}$ şi din antracen, perfluorantracen, $C_{14}F_{24}$.

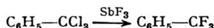
Toate aceste reacţii decurg prin atomi liberi de fluor şi reacţii înlănţuite. Acest mecanism homolitic este explicabil avînd în vedere, pe de o parte, energia de disociere mică a moleculei F_2 (37 kcal/mol) comparativ cu a moleculei Cl_2 (57 kcal/mol), pe de altă parte energia mare de ionizare a atomului de fluor ($F \rightarrow F^+$; 398 kcal/mol) comparativ cu a atomului de clor (297 kcal/mol). În consecinţă, formarea ionului F^+ este practic imposibilă în sisteme chimice. Acidul hipofluoros, HOF, alt intermediar posibil al substituţiei aromatice electrofile (p. 333), de asemenea nu există.

2. *Compuşi fluoruraţi prin schimb de halogeni.* Multe fluoruri anorganice reacţionează cu compuşi cloruraţi, bromuraţi sau ioduraţi organici, schim-

bînd atomii de halogen. Fluoruri ca AgF, SbF_3, Hg_2F_2 şi mai ales HgF_2 (sau HF anhidru şi HgO) servesc la prepararea compuşilor fluoruraţi simpli, precum şi a compuşilor fluoro-cloruraţi sau fluoro-bromuraţi:

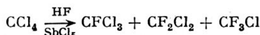




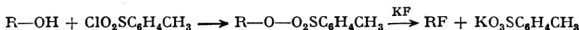


Fluorura de potasiu reacţionează în mod similar, însă numai cu atomi de halogen reactivi:

Acidul fluorhidric anhidru se utilizează în autoclave sub presiune (uneori în prezenţă de mici cantităţi de $SbCl_5$, care acţionează ca SbF_5). În modul acesta se prepară compuşi aromatici $ArCF_3$, pornind de la $ArCCl_3$, şi clor-fluor-metani, din tetraclorură de carbon:

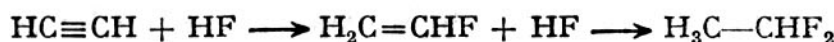


Alcoolii primari şi secundari pot servi ca materie primă pentru obţinerea compuşilor monofluoruraţi. Pentru aceasta ei se transformă în *p*-toluen-sulfonaţi, care reacţionează cu fluorură de potasiu:



Compuşii fluoruraţi aromatici, de ex. C_6H_5F, se obţin din diazo-derivaţii aromatici (v. p. 601).

3. *Compuşi fluoruraţi prin adiţie la legături multiple.* Acidul fluorhidric anhidru se adiţionează la alchene dînd monofluoralcani. De asemenea, HF se adiţionează la acetilenă, dacă se trec cele două gaze, la 100°, peste cărbune impregnat cu $HgCl_2$. Se poate obţine fie fluorura de vinil, fie fluorura de etiliden:



4. *Fluor-alchene prin reacţii de eliminare şi piroliză.* Tetrafluoretena se obţine trecînd difluorclormetanul prin tuburi încălzite la roşu:

Hexafluorbenzenul se prepară prin adiţia trifluorurii de brom la hexaclorbenzen, înlocuirea unui atom de brom cu fluor şi eliminarea de halogen cu zinc:

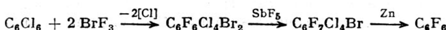


Tabela 31

Puncte de fierbere ale cîtorva compuși fluorurați

CH_4	—161°	CH_3CH_3	—89°	$C_6H_5CH_3$	+111°	C_6H_6	+80°
CH_3F	—78	CH_3CH_2F	—38	$C_6H_5CH_2F$	140	C_6H_5F	85
CH_2F_2	—52	FCH_2CH_2F	+10	$C_6H_5CHF_2$	133	o-$C_6H_4F_2$	83
CHF_3	—83	FCH_2CHF_2	+5	$C_6H_5CF_3$	103	m-$C_6H_4F_2$	88
CF_4	—128	F_2CHCHF_2	—23			p-$C_6H_4F_2$	91
		F_2CHCF_3	—48			1,2,4-$C_6H_3F_3$	88
		F_3CCF_3	—79			C_6F_6	82

Proprietăți fizice. Punctele de fierbere ale primilor trei termeni din seria fluorocarburilor, CF_4, C_2F_6, C_3F_8, sînt puțin mai înalte decît ale hidrocarburilor CH_4, C_2H_6 și C_3H_8; începînd cu C_5F_{12}, punctele de fierbere ale fluorocarburilor sînt mai scăzute decît ale hidrocarburilor corespunzătoare. Anomalii similare se observă și la compușii parțial fluorurați (tabela 31). Este evident că forțele van der Waals intermoleculare sînt mai slabe la fluorocarburi față de hidrocarburi.

Densitățile și viscozitățile fluorocarburilor sînt însă mai mari decît ale hidrocarburilor corespunzătoare și variază mai mult cu temperatura. Fluorocarburile se dizolvă numai în eter și în unele fluoro-cloro-carburi; compușii parțial fluorurați se dizolvă și în alcool și pot fi astfel separați de fluorocarburi.

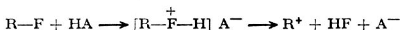
Proprietăți chimice. 1. Fluorocarburile se numără printre cele mai stabile combinații chimice cunoscute. Ele nu sînt atacate de acizii și bazele tari, iar cu potasiul metalic și cu bioxidul de siliciu reacționează abia pe la 400°. Foarte stabili sînt și compușii parțial fluorurați care conțin grupe CF_2 sau CF_3 în moleculă, de ex. CH_3CHF_2, $C_6H_5CHF_2$, $C_6H_5CF_3$, CF_2Cl_2. Prezența unor asemenea grupe stabilizează întreaga moleculă. Se introduc grupe CF_3 în moleculele anumitor coloranți pentru a le mări stabilitatea față de lumină (aceste grupe fiind fără influență asupra culorii). Din cauza inerției lor, compușii din această clasă sînt fără influență asupra organismului uman.

În contrast net cu compușii di- și trifluorurați, compușii alifatici cu un singur atom de fluor la un atom de carbon, ca CH_3CH_2F, FCH_2CH_2F și $C_6H_5CH_2F$, sînt nestabili, descompunîndu-se spontan la conservare sau slabă încălzire. Descompunerea are loc cu formare de HF și o alchenă, în parte polimerizată. Fluorura de benzil se descompune, uneori chiar la distilare în vid, alte ori după 1—2 zile de conservare în răcitor, formînd un polimer $(C_7H_6)_n$ și HF. Compușii din această categorie sînt toxici.

În compușii cu fluor reactiv, distanța C—F, determinată prin difracția electronilor, este de 1,41 Å; în compușii nereactivi ea este, din cauze încă imperfect elucidate, de numai 1,36 Å.

Compușii monofluorurați sînt de altfel mai puțin reactivi, față de reactanți nucleofili, decît compușii corespunzători ai celorlalți halogeni (v. p. 429). Instabilitatea excepțională descrisă mai sus este o cataliză prin acizi (sau autocataliză prin HF) și ea poate fi suprimată prin urme de

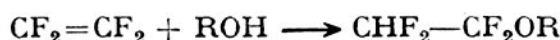
baze. Intermediar se formează fără îndoială ioni de fluoroniu, care facilitează heteroliza (acidul se comportă ca un catalizator electrofil, p. 193) (HA = un acid):



Încălzită cu benzen, în prezenţa unui acid, fluorura de benzil se condensează după tipul reacţiilor Friedel-Crafts:

Compuşii organici ai celorlalţi halogeni sînt mult mai puţin bazici decît ai fluorului; astfel, clorura de benzil reacţionează cu benzenul, în condiţii similare, de 10^6 ori mai încet decît fluorura de benzil şi numai în prezenţa unui acid tare (Neniţescu şi V. Ioan).

2. Fluor-alchenele adiţionează alcooli şi alţi reactanţi nucleofili în prezenţa catalizatorilor bazici:



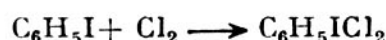
Tendinţa mare spre ciclodimerizare a fluor-alchenelor a fost menţionată înainte (p. 234).

3. Introducerea fluorului într-o moleculă măreşte mult, prin efect inductiv, aciditatea grupelor funcţionale vecine (HO, COOH) sau micşorează bazicitatea altora (NH_2). Constanta de aciditate a trifluoretanolului, CF_3CH_2OH este $K_a = 4 \cdot 10^{-12}$ (faţă de a etanolului $K_a = 10^{-17}$).

4. Unii derivaţi fluoruraţi au importanţă practică datorită marii lor stabilităţi. Astfel *difluordiclormetanul*, CF_2Cl_2 (p. t. $-155°$; p. f. $-30°$), a cărui preparare a fost descrisă mai sus, este un gaz la temperatura obişnuită, neinflamabil şi netoxic. Serveşte, sub numele de „freon“ sau „frigen“, în maşini frigorifere, în locul bioxidului de sulf sau al clorurii de metil, cărora le este mult superior.

Perfluoretena, $F_2C{=}CF_2$, a cărei preparare a fost formulată mai sus, este un gaz la temperatura obişnuită (p. f. $-76,3°$). Prin polimerizare după procedeul emulsiei se obţine o răşină, cu macromolecule filiforme de tipul $-CF_2-$ $-CF_2-CF_2-$, extraordinar de rezistentă la temperatură ridicată (punct de înmuiere la 327°; descompunere peste 450°) şi la acţiuni chimice, chiar la substanţe ce degajă fluor elementar („Teflon“).

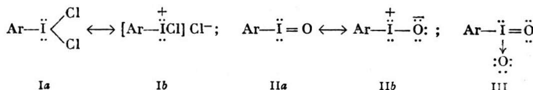
Compuşi cu halogen polivalent. Compuşii ioduraţi aromatici arată o serie de reacţii neaşteptate. Astfel, iodbenzenul adiţionează doi atomi de clor, formînd o combinaţie a iodului trivalent (C. Willgerodt, 1886):



Clorura de iodbenzen este un praf cristalin, galben. Clorul este legat slab, se elimină la încălzire şi pune în libertate iod din soluţia de iodură de potasiu. Alături de această reacţie are loc şi substituţia nucleului benzenic (se obţine *p*-cloriodbenzen şi se degajă acid clorhidric). Cu hidroxid de sodiu, clorura de iodbenzen dă *iodozobenzenul:*

Iodozobenzenul se obține și direct din iodbenzen, prin oxidare cu acid peracetic. Este o substanță amorfă, galbenă, ce se descompune exploziv la 210°. Iodozobenzenul se comportă ca o bază; cu acizii formează săruri de forma $C_6H_5IX_2$ (în care X poate fi F, Cl, NO_2, HCOO, CH_3COO; $X_2 = CrO_4$).

Clorura de iodbenzen este cel mai bine reprezentată prin două structuri limită (*Ia* și *b*) în care predomină probabil structura cu octet; în mod asemănător sînt repartizați electronii în iodozobenzen (II*a* și *b*).



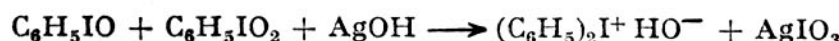
Prin oxidare cu acid persulfuric, iodozobenzenul (și chiar iodbenzenul) se transformă în *iodobenzen*, $C_6H_5IO_2$. Acest compus se formează cel mai ușor din iodozobenzen, prin dismutație la încălzire (prin distilare cu vapori de apă, care antrenează iodbenzenul):

$$2\,C_6H_5IO \longrightarrow C_6H_5IO_2 + C_6H_5I$$

În iodobenzen (III), unul din atomii de oxigen este probabil legat coordinativ, la fel ca în grupa nitro (p. 534).

Iodobenzenul este o substanță solidă, incoloră, aproape insolubilă în benzen și acetonă și greu solubilă în apă. Pe la 235° se descompune exploziv. Iodobenzenul are caracter amfoter. Cu acizii tari formează săruri cristalizate ($C_6H_5IO_2 \cdot H_2SO_4$); dă de asemenea săruri metalice ușor hidrolizabile.

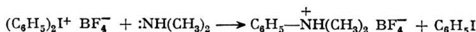
Un amestec de iodozobenzen și iodobenzen, tratat cu oxid de argint în suspensie apoasă, trece în *hidroxid de difeniliodoniu* (Victor Meyer, 1894):



$$C_6H_5IO + C_6H_5IO_2 + AgOH \longrightarrow (C_6H_5)_2I^+ HO^- + AgIO_3$$

Ca și hidroxizii de amoniu cuaternari, hidroxidul de difeniliodoniu nu poate fi izolat cristalizat și este o bază tare. Prin tratarea soluției cu iodura unui metal alcalin se formează *iodura de difeniliodoniu*, $(C_6H_5)_2I^+ I^-$, stabilă, cristalizată (p.t. 176° cu descompunere).

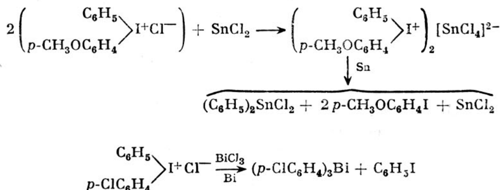
Sărurile de iodoniu reacționează cu reactanți nucleofili, cedîndu-le un cation fenil (sînt deci puternici agenți de fenilare heterolitică):



$$(C_6H_5)_2I^+ BF_4^- + :NH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5\text{—}\overset{+}{N}H(CH_3)_2\ BF_4^- + C_6H_5I$$

Sărurile de diaril-iodoniu reacționează cu halogenurile unor metale grele, dînd săruri duble din care, la reducere cu metal fin divizat, se formează compușii organo-metalici respectivi. Reacțiile de acest tip au loc în soluție acetonică, la rece sau la ușoară încălzire. În cazul sărurilor de iodoniu nesimetrice, se transferă la metal grupa aril cu densitatea de electroni cea

mai scăzută în nucleu; aceasta dovedeşte că grupa aril se transferă sub formă de cation (O. A. Reutov, 1958):



Interesante sînt *sărurile* similare *de bromoniu* şi *cloroniu*, care se obţin dintr-o sare solidă de diazoniu şi brom-, respectiv clorbenzen (A. N. Nesmeianov, 1955):

Anionul din aceste săruri de bromoniu şi cloroniu poate fi uşor înlocuit prin Cl^-, Br^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, $CH_3CO_2^-$ etc. Aceste săruri sînt mai nestabile decît sărurile de iodoniu.

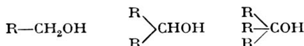
II. COMBINAŢII HIDROXILICE (ALCOOLI ŞI FENOLI)

Înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen din hidrocarburi cu grupe hidroxil, OH, duce, după natura hidrocarburii, la *alcooli*, *enoli* sau *fenoli*. În alcooli, hidroxilul este legat de o catenă saturată care poate fi catena unui alcan sau cicloalcan, partea saturată din catena unei alchene sau catena laterală a unei hidrocarburi aromatice. În aceste două cazuri din urmă, alcoolii se numesc *nesaturaţi* sau *aromatici*. Enolii sînt derivaţii hidroxilici ai alchenelor cu grupa hidroxil legată de unul din atomii dublei legături, C=C—OH. Fenolii conţin hidroxilul legat de nucleul aromatic.

Numele compuşilor hidroxilici se formează adăugîndu-se sufixul *ol*, la sfîrşitul numelui hidrocarburii respective.

1. ALCOOLI MONOHIDROXILICI

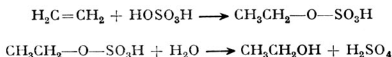
După natura atomului de carbon de care este legată grupa hidroxil se deosebesc *alcooli primari*, *secundari* și *terțiari*:



Metode de preparare. 1. După cum s-a arătat mai înainte (p. 427) compușii monohalogenați trec, prin *hidroliză*, în alcooli. Reacția se produce, de obicei, la încălzire cu soluții de hidroxizi alcalini.

2. Tot prin hidroliză se obțin alcooli și din esterii acizilor anorganici sau ai acizilor organici.

a. Dintre numeroasele aplicații ale acestei reacții se va menționa aici prepararea alcoolilor din alchene. Aceste hidrocarburi nesaturate adiționează acidul sulfuric, dînd sulfații acizi ai alchililor respectivi (p. 253). Prin introducerea etenei în acid sulfuric, ea se dizolvă și soluția obținută conține sulfatul acid de etil. La încălzirea acestei soluții cu apă se produce (sub influența acidului sulfuric) hidroliza:



$$H_2C{=}CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow CH_3CH_2{-}O{-}SO_3H$$

$$CH_3CH_2{-}O{-}SO_3H + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

Acidul sulfuric astfel recuperat poate servi, după concentrare, la o nouă absorbție de etenă.

b. Omologii etenei sînt mai reactivi decît ea, reactivitatea lor crescînd în ordinea următoare (cifrele de sub formule arată concentrațiile acidului sulfuric și temperaturile optime pentru o bună dizolvare, cu randamente maxime de sulfați acizi de alchil):

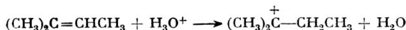
	$CH_2{=}CH_2$ <	$CH_3CH{=}CH_2$ <	$CH_3CH{=}CHCH_3$ <	$(CH_3)_2C{=}CH_2$
H_2SO_4%:	90 — 98	75 — 90	75 — 85	50 — 65
Temp.:	60 — 80°	15 — 30°	15 — 30°	10 — 30°

O reactivitate similară cu a izobutenei, dar puțin mai mică, arată și trimetiletena (amilena), $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$. După cum se vede, acidul poate fi cu atît mai diluat și temperatura mai joasă, cu cît alchena este mai substituită cu grupe alchil, la atomii de carbon ai dublei legături. Etena cere acidul cel mai concentrat și temperatura cea mai înaltă. Aceste deosebiri de reactivitate se utilizează la separarea alchenelor, în analiza gazelor și chiar preparativ (de ex. pentru a separa trimetiletena de izopropiletenă, v. p. 248).

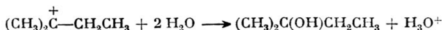
În reacțiile acestea, restul de acid sulfuric se fixează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen, în conformitate cu regula lui Markovnikov. Astfel, din propenă se obține *alcool izopropilic*, $CH_3CHOHCH_3$, iar din izobutenă, *alcool butilic terțiar*, $(CH_3)_3COH$. Trimetiletena dă *alcoolul amilic terțiar* (hidratul de amilenă), $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$.

O reacție secundară, ce se produce la tratarea alchenelor cu acid sulfuric de concentrație prea mare sau la temperatură prea ridicată, este polimerizarea (p. 263). La izobutenă, reacția aceasta se produce cînd concentrația acidului sulfuric se urcă la 80%.

c. La alchenele terţiare, cum sînt izobutena, trimetiletena etc., se poate realiza o *adiţie catalitică a apei la dubla legătură*, fără formarea intermediară a esterilor. Reacţia se produce la temperatura camerei, sub acţiunea acizilor tari (HCl, HBr, $HClO_4$ etc.) în soluţie apoasă diluată. Reacţiile acestea sînt de ordinul II, faţă de alchenă şi acid. Vitezele de reacţie, cu soluţiile de concentraţie egală (0,1 molară) ale diferiţilor acizi tari sînt egale. Vitezele de reacţie cu amestecuri de HNO_3 şi KNO_3 (de tărie ionică constantă) sînt proporţionale cu concentraţia acidului. În reacţia cu acizii slabi (acetic, oxalic), vitezele de reacţie sînt proporţionale cu concentraţiile „ionilor de hidrogen" din soluţie. Rezultă, din toate acestea, că reacţiile de hidratare catalitică ale alchenelor terţiare sînt *reacţii catalizate de ionul de hidroniu*. Singurul mecanism posibil este prin carbocationi intermediari:



$$(CH_3)_2C{=}CHCH_3 + H_3O^+ \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}{-}CH_2CH_3 + H_2O$$

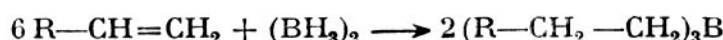


$$(CH_3)_2\overset{+}{C}{-}CH_2CH_3 + 2\,H_2O \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3 + H_3O^+$$

În aceste reacţii, trimetiletena reacţionează mai încet (de cca. 60 ori) decît izobutena; se recunoaşte net influenţa inductivă a grupelor metil.

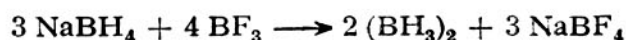
d. Se poate obţine *etanol prin adiţia directă a apei la etenă, în cataliză heterogenă*. Un procedeu foloseşte un catalizator de oxid de wolfram redus, cu ZnO ca promotor, pe suport de gel de silice, la 250—300° şi 300 at; altul, un catalizator pe bază de acid fosforic. Se obţine etanol cu conversie mică la fiecare trecere a gazului peste catalizator.

3. *Hidroborarea alchenelor* (H. C. Brown, 1957). Diboranul se adiţionează la alchene dînd trialchil-borani:



$$6\,R{-}CH{=}CH_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\,(R{-}CH_2{-}CH_2)_3B$$

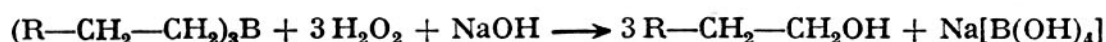
În loc de diboran preformat se pot utiliza reactivi care dau naştere acestui compus *in situ*, de ex.:



$$3\,NaBH_4 + 4\,BF_3 \longrightarrow 2\,(BH_3)_2 + 3\,NaBF_4$$

Cel mai potrivit dizolvant pentru asemenea reacţii este dimetileterul diglicolului, numit diglim.

Prin oxidare cu apă oxigenată, în mediu alcalin, trialchil-boranii trec în alcooli:

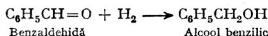


$$(R{-}CH_2{-}CH_2)_3B + 3\,H_2O_2 + NaOH \longrightarrow 3\,R{-}CH_2{-}CH_2OH + Na[B(OH)_4]$$

Contrar adiţiei acizilor descrisă mai sus, adiţia diboranului la alchene decurge în opoziţie cu regula lui Markovnikov, borul legîndu-se de atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen.

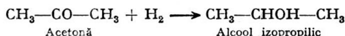
4. *Hidrogenarea aldehidelor*, *cetonelor* şi *acizilor* duce la alcooli. Din aldehide se obţin alcooli primari, din cetone alcooli secundari. Hidrogenarea se efectuează cu sodiu metalic sau amalgam de sodiu, în soluţie apoasă, alcoo-

lică sau eterică. Şi hidrogenarea catalitică cu platină, paladiu sau nichel dă, în unele cazuri, rezultate bune:



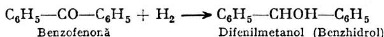
$$C_6H_5CH{=}O + H_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2OH$$

Benzaldehidă — Alcool benzilic



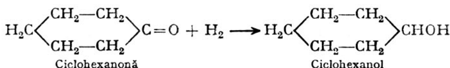
$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_3$$

Acetonă — Alcool izopropilic



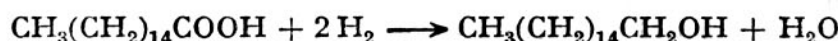
$$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5{-}CHOH{-}C_6H_5$$

Benzofenonă — Difenilmetanol (Benzhidrol)



Ciclohexanonă — Ciclohexanol

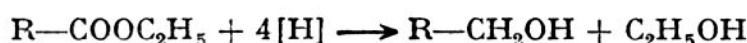
Acizii sînt mult mai puţin reactivi decît aldehidele şi cetonele, totuşi hidrogenarea reuşeşte pe cale catalitică, la presiune (100—200 at) şi la temperatură înaltă (200—250°), cu ajutorul unui catalizator special, de cupru-crom-oxid. Reacţia se aplică în industrie, în cazul unor acizi superiori cum sînt acidul palmitic, pentru a obţine *alcool cetilic* (alcool hexadecilic):



$$CH_3(CH_2)_{14}COOH + 2\,H_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH + H_2O$$

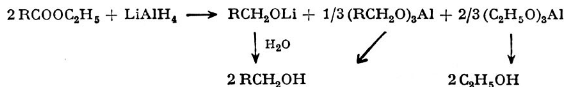
şi acidul stearic, din care se fabrică *alcoolul octadecilic*, $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$. Mai uşor decît acizii reacţionează esterii lor.

Esterii acizilor organici se hidrogenează prin fierbere energică cu sodiu şi alcool anhidru (metoda Bouveault-Blanc, 1904):



$$R{-}COOC_2H_5 + 4\,[H] \longrightarrow R{-}CH_2OH + C_2H_5OH$$

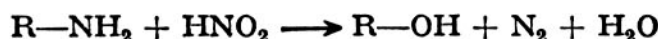
O metodă de mare utilitate pentru hidrogenarea esterilor carboxilici constă în tratarea lor, în eter anhidru, la temperatura camerei, cu *hidrură de litiu-aluminiu* şi apoi cu apă (H. J. Schlesinger, 1947):



$$2\,RCOOC_2H_5 + LiAlH_4 \longrightarrow RCH_2OLi + 1/3\,(RCH_2O)_3Al + 2/3\,(C_2H_5O)_3Al \xrightarrow{H_2O} 2\,RCH_2OH + 2\,C_2H_5OH$$

Hidrura de litiu-aluminiu se prepară din LiH şi $AlCl_3$ în soluţie de eter anhidru, în care este solubilă. Cu acest reactiv se pot hidrogena de asemenea aldehidele, cetonele şi alte grupe funcţionale, dubla legătură alchenică rămînînd în general neatinsă. Borohidrura de sodiu, $NaBH_4$, se utilizează în mod similar pentru hidrogenări, putîndu-se lucra, în acest caz, în soluţie apoasă.

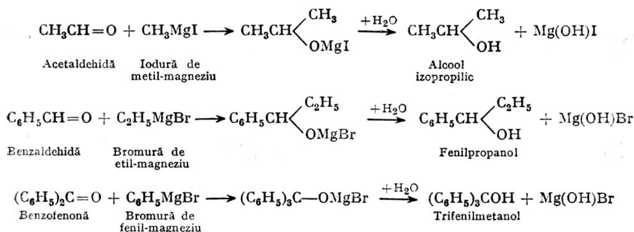
5. Aminele primare alifatice, tratate cu acid azotos, se transformă în alcooli:



$$R{-}NH_2 + HNO_2 \longrightarrow R{-}OH + N_2 + H_2O$$

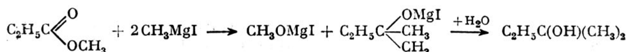
Metoda aceasta, deşi generală, este adesea însoţită de reacţii secundare. Astfel *n*-propilamina, $CH_3CH_2CH_2NH_2$, dă în afară de alcool *n*-propilic, $CH_3CH_2CH_2OH$, şi alcool izopropilic, $CH_3CHOHCH_3$ (în proporţie de 42 : 58), alături de o cantitate destul de mare de propenă.

6. Cu ajutorul compușilor organo-metalici, în special al derivaților organo-magnezieni, se pot înfăptui sinteze numeroase și variate de alcooli. Compușii organo-magnezieni se adiționează la aldehide și la cetone dînd produși de adiție, care, tratați cu apă, se descompun în alcooli și halogenură bazică de magneziu. Aldehidele dau, în modul acesta, alcooli secundari, iar cetonele, alcooli terțiari:

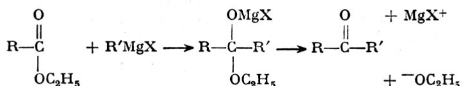


Cu formaldehidă, CH_2O, se obțin, în mod asemănător, alcooli primari.

Acizii organici descompun compușii organo-magnezieni, datorită hidrogenului activ pe care-l conțin; de aceea nu se pot combina direct cu aceștia. Derivații funcționali ai acizilor însă, cum sînt clorurile acide și esterii, dau cu compușii organo-magnezieni *alcooli terțiari*:



S-a putut dovedi că în această reacție se formează intermediar cetone:



Cetonele însă nu se pot izola, fiindcă reacționează imediat cu o a doua moleculă de compus magnezian, dînd alcoolul terțiar.

Proprietăți fizice. Alcoolii sînt substanțe incolore, lichide sau solide la temperatura obișnuită. Punctele de fierbere sînt anormal de ridicate față de alte combinații cu structură asemănătoare și cu greutăți moleculare comparabile, cum sînt următoarele:

	$CH_3{-}CH_3$	$CH_3{-}NH_2$	$CH_3{-}OH$	$CH_3{-}F$
p.f.	—88,6°	—6,7°	+64,7°	—78,2°
	$CH_3{-}SiH_3$	$CH_3{-}PH_2$	$CH_3{-}SH$	$CH_3{-}Cl$
p.f.	—57°	—14°	+6°	—23,7°

Alcoolii împărtășesc această anomalie cu apa care, după cum se știe, are un punct de fierbere neașteptat de ridicat față de al combinațiilor cu

Tabela 32

Puncte de topire şi de fierbere ale alcoolilor

		p. t.	p. f.
Metanol (alcool metilic)	CH_3OH	— 97,0°	+64,72°
Etanol (alcool etilic)	CH_3CH_2OH	—114,1	78,32
C_3H_7OH *(alcooli propilici)*			
Propanol-1 (alc. propilic normal)	$CH_3CH_2CH_2OH$	—127	97,17
Propanol-2 (alc. izopropilic)	$CH_3CHOHCH_3$	— 85,8	82,26
C_4H_9OH *(alcooli butilici)*			
Butanol-1 (alc. butilic normal)	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	—80	117,7
Butanol-2 (alc. butilic secundar)	$CH_3CH_2CHOHCH_3$	lichid	99,5
Metilpropanol-1 (alc. izobutilic)	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	—108	107,9
Metilpropanol-2 (alc. butilic terţiar)	$(CH_3)_3COH$	+ 25,5	82,8
$C_5H_{11}OH$ *(alcooli amilici)*			
Pentanol-1 (alc. amilic *n*-prim.)	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	—78,8	138
Pentanol-2	$CH_3(CH_2)_2CHOHCH_3$	lichid	119,8
Pentanol-3	$(CH_3CH_2)_2CHOH$	lichid	116
2-Metilbutanol-4 (alc. izoamilic)	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	lichid	132
2-Metilbutanol-3	$(CH_3)_2CHCHOHCH_3$	lichid	112
2-Metilbutanol-2 (hidrat de amilenă)	$(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$	— 9,1	102,3
2-Metilbutanol-1 (alc. amil. optic activ)	$HOCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	lichid	128
Dimetilpropanol (*tert*-butilmetanol; alcool neopentilic)	$(CH_3)_3CCH_2OH$	+52	113
Hexanol-1	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	lichid	157,2
Heptanol-1	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	—36	176,3
Octanol-1	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	—18	194,5
Decanol-1	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	+ 7	231
Hexadecanol-1 (alc. cetilic)	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	+50	cca. 340
Octadecanol-1 (alc. octadecilic)	$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$	+58,8	210/15mm
Ciclopentanol	$(CH_2)_4>CHOH$	lichid	140
Ciclohexanol	$(CH_2)_5>CHOH$	+ 23,5	161,5
Fenilmetanol (alc. benzilic)	$C_6H_5CH_2OH$	— 15,7	205,2
Difenilmetanol (benzhidrol)	$(C_6H_5)_2CHOH$	+ 68	297
Trifenilmetanol (trifenilcarbinol)	$(C_6H_5)_3COH$	+163	(380)

hidrogenul, ale elementelor învecinate din sistemul periodic (de ex. NH_3, H_2S, HCl etc.). Se știe demult că ridicarea neobișnuit de mare a punctului de fierbere al apei se datorește unei *asociații moleculare*, adică formării unor combinații slabe $(H_2O)_x$. Existența asociației moleculare se deduce, între altele, din măsurarea crioscopică a greutății moleculare a apei lichide, în unii dizolvanți organici. Aceste măsurători indică valori mai mari decît cea corespunzînd formulei H_2O. În stare de vapori, moleculele apei și ale alcoolilor nu mai sînt asociate, după cum se constată măsurînd greutatea moleculară prin metoda densității vaporilor. Cauza asociației moleculare este formarea de *legături de hidrogen* între molecule (v. mai departe).

Alcoolii primari fierb mai sus decît alcoolii secundari, izomeri cu ei, și aceștia decît cei terțiari (v. tabela, p. 446).

Punctele de topire ale termenilor inferiori ai seriei omoloage sînt foarte scăzute și nu arată deci anomalii în felul punctelor de fierbere. Cînd sînt răciți repede (în aer lichid), mulți alcooli capătă o consistență siropoasă, asemănătoare cu a glicerinei, și se solidifică sub formă de sticle amorfe, transparente. Răciți încet, cristalizează.

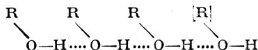
Densitatea alcoolilor este mai mică decît a apei, dar sensibil mai mare decît a hidrocarburilor cu greutate moleculară comparabilă.

Termenii inferiori ai seriei sînt ușor solubili în apă. Alcoolii metilic, etilic și propilic se amestecă cu apa în orice proporție. Alcoolul amilic, $C_5H_{11}OH$, se dizolvă în apă numai cca. 10%; termenii mai înalți se dizolvă și mai puțin.

Alcoolii inferiori au mirosul caracteristic de alcool și gust arzător. Termenii mijlocii, C_4—C_6, au un miros dulceag, înecăcios; cei superiori sînt fără miros. Alcoolii derivînd de la cicloalcani au miros de mentă.

Fiind înrudiți cu apa, alcoolii pot adesea lua parte la construcția cristalelor, ca „alcool de cristalizare", de ex. în săruri de calciu, $CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$, de magneziu, $MgCl_2 \cdot 6C_2H_5OH$, de cupru, $CuSO_4 \cdot CH_3OH$ etc.

Legături de hidrogen. Asociația moleculară a alcoolilor se datorește unor legături slabe dintre atomul de hidrogen al unei molecule și atomul de oxigen al alteia (P. Pfeiffer, 1913; W. M. Latimer și W. H. Rodebush, 1920):



Energia legăturii de hidrogen poate fi apreciată din căldurile de vaporizare și de diluare ale substanțelor. La alcooli această energie este cca. 4—5 kcal/mol, deci mult mai mică decît energiile de legătură ale covalențelor obișnuite. Din această cauză, legăturile de hidrogen nu modifică decît puțin proprietățile chimice ale substanțelor și influențează numai unele dintre proprietățile lor fizice.

În alcooli se unesc prin legături de hidrogen mai multe molecule, în modul indicat în formula de mai sus. Numărul moleculelor unite astfel în

roiuri variază cu natura alcoolului şi cu temperatura. Din cauza energiei de legătură mici, legăturile de hidrogen dintre moleculele alcoolilor lichizi se desfac şi se refac necontenit, numărul total de legături rămînînd însă constant (la temperatură constantă). Legăturile de hidrogen se menţin la cristalizarea alcoolului (şi numărul lor creşte), orînduirea moleculelor în cristal fiind determinată, între altele, şi de legăturile de hidrogen dintre ele. La evaporarea alcoolilor, toate legăturile de hidrogen se desfac.

Prin măsurare de distanţe interatomice cu raze X, la —75°, s-a găsit că distanţa medie între doi atomi O este de 2,70 Å în CH_3OH, puţin mai mică decît în apă (2,76 Å). Această distanţă este mai mică decît distanţa mijlocie dintre molecule organice unite numai prin forţe van der Waals (cca. 3,4 Å). Legătura de hidrogen este deci o legătură mai tare decît legăturile prin aceste forţe. S-a pus întrebarea dacă atomul de hidrogen este situat exact la mijlocul distanţei dintre cei doi atomi de oxigen sau este mai apropiat de unul din ei. Ultima alternativă este mult mai probabilă, căci alungirea mare a legăturii covalente O—H, de la 0,96 Å (v. p. 86) la 1,35 Å, ar necesita un consum de energie mult mai mare decît cele cîteva kilocalorii ce se pot cîştiga prin formarea legăturii de hidrogen. După Pauling (1935), atomul H este situat la cca. 1 Å de unul din atomii O şi la cca. 1,7 Å de celălalt. Această structură este confirmată de măsurătorile moderne prin metoda difracţiei neutronilor, care, spre deosebire de metoda razelor X, permite decelarea atomilor de hidrogen. La resorcină (un fenol asociat în acelaşi mod ca alcoolii), distanţa O......O este de 2,69 Å, iar atomul de hidrogen se află la 1,02 Å de unul din atomii de oxigen.

Metoda cea mai eficace pentru decelarea legăturii de hidrogen este aceea a spectrelor în infraroşu. Prin formarea unei legături de hidrogen, constanta de forţă (p. 98) a legăturii HO este micşorată, ceea ce se manifestă în spectru prin deplasarea benzii vibraţiei de alungire a legăturii OH spre frecvenţe mai mici. Vibraţia de alungire a legăturii O—H din alcooli produce, în spectrul alcoolilor neasociaţi în stare gazoasă, o bandă îngustă la 3690 cm^{-1}. În alcoolii lichizi, nediluaţi, banda aceasta dispare şi apare o bandă lată la cca. 3350 cm^{-1}. La soluţiile foarte diluate de alcooli în CCl_4, în care asociaţia este practic inexistentă, se recunoaşte banda moleculelor neasociate din faza gazoasă (deplasată însă la 3620 cm^{-1} din cauza formării de legături van der Waals cu moleculele dizolvantului). În soluţii mai concentrate, intensitatea acestei benzi descreşte şi apare o nouă bandă, la 3485 cm^{-1}, datorită dimerului alcoolului. Concentrînd şi mai mult soluţia, această bandă se atenuează la rîndul ei sau, mai corect, ea se contopeşte cu o bandă lată, care prezintă un maxim net la cca. 3320 cm^{-1} şi corespunde, prin poziţia şi forma ei, benzii alcoolilor asociaţi; această bandă este produsă de asociatele superioare (trimeri, tetrameri etc.).

Natura legăturii de hidrogen dintre moleculele alcoolilor prezintă fireşte un interes teoretic deosebit. Atomul de hidrogen al unei grupe O—H nu poate forma o legătură coordinativă (adică o a doua legătură covalentă) cu o pereche de electroni neparticipanţi ai unui atom de oxigen din altă moleculă, cum propunea o teorie mai veche, deoarece este dovedit pe cale mecanic cuantică (p. 61) că atomul de hidrogen posedă un singur orbital stabil şi deci nu poate forma decît o singură covalenţă. De aceea este unanim admis că legătura de hidrogen este de natură electrostatică.

Hidrogenul legat covalent se deosebește de toate celelalte elemente prin faptul că sarcina sa pozitivă, concentrată într-un volum foarte mic, este apărată (ecranată) spre exterior numai de doi electroni. Această sarcină poate astfel exercita asupra electronilor neparticipanți ai unui atom de oxigen din altă moleculă o atracție puternică, ceea ce permite o apropiere mai mare decît în cazul oricăror alți atomi. Așezarea liniară a celor trei atomi, O—H····O, este aceea care corespunde energiei de legătură maxime.

Această concepție despre natura electrostatică a legăturii de hidrogen este confirmată de cercetarea prin metoda rezonanței magnetice nucleare. După cum s-a arătat înainte, spectrul de rezonanță magnetică nucleară a etanolului lichid, puternic asociat, prezintă trei semnale, semnalul protonului grupei OH aflîndu-se la marginea slabă a cîmpului (fig. 38, p. 129). Același semnal, cînd este produs de un alcool monomer, este deplasat în direcția intensității mari a cîmpului, pînă dincolo de semnalul protonilor din grupa CH_3. Aceasta dovedește că, în stare asociată, densitatea de electroni în jurul atomului H este micșorată; dacă atomul H ar fi legat covalent, densitatea de electroni din jurul său ar fi dimpotrivă mărită.

În afară de grupa OH, sînt puține altele care au facultatea de a forma legături X—H····Y. Pentru a forma astfel de legături, este necesar ca X să fie un element foarte electronegativ, atrăgînd puternic electronii de legătură și pozitivînd astfel atomul H. Dimpotrivă, Y trebuie să posede electroni neparticipanți (concentrați în orbitali puțin voluminoși, cum sînt orbitalii $2p_z$). Se cere deci ca HX să fie un acid și Y o bază. Totuși, o legătură de hidrogen se formează numai atunci cînd XH și Y nu au proprietăți acide sau bazice prea pronunțate; dacă posedă asemenea proprietăți, se produce transferul complet al protonului de la XH la Y și se formează o legătură coordinativă H—Y. Legătura de hidrogen este deci un fel de stare premergătoare a formării unei săruri oniu (sau acid conjugat).

Pe lîngă o foarte puternică electronegativitate, X trebuie să posede un volum mic, fără de care nu poate fi realizată o suficientă apropiere de Y. Aceste două condiții ale unui bun donor de hidrogen XH, electronegativitate și volum mic, sînt realizate practic numai la ultimele trei elemente din perioada întîi: F, O și N (la azot sînt realizate cel mai slab, din cauza electronegativității prea mici; din cauza aceasta NH_3 și aminele sînt mult mai slab asociate decît compușii hidroxilici). Compușii cu grupe X—H din celelalte perioade, de ex. grupa SH, nu au practic nici o tendință de a forma legături de hidrogen, pe de o parte, din cauza electronegativității prea mici, pe de alta, din cauza volumului prea mare al sulfului; datorită acestei proprietăți din urmă, protonul este oarecum înglobat în învelișul de electroni al atomului de care este legat.

Legătura C—H este, în general, prea puțin polară spre a da naștere unor legături de hidrogen, dar asemenea legături se recunosc, cu ajutorul spectrelor în infraroșu, la compuși polari ca $CHBr_3$, $CHCl_3$, $CHBr_2CN$ etc.

Proprietăți chimice. 1. *Alcoolați* sau *alcoxizi*. Metalele alcaline se dizolvă în alcooli, la fel ca în apă, dar mai puțin violent, și dau *alcoxizi* (alcoolați), de ex.:

$$C_2H_5OH + Na \longrightarrow C_2H_5ONa + {}^1/_2H_2$$

Soluția de sodiu în etanol, care conține *etoxidul de sodiu*, este puternic bazică și se utilizează pentru această proprietate în multe reacții. Prin evaporarea excesului de alcool se obțin alcoxizii puri, sub formă de pulberi albe, higroscopice. Alcoxizii metalelor alcalino-pămîntoase și ai aluminiului se prepară în același mod.

Alcoolii sînt neutri față de mijloacele obișnuite de a determina aciditatea, de ex. față de indicatori. Reacția cu metalele denotă însă o aciditate foarte slabă, la fel ca în cazul apei. (Constanta de aciditate, K_a, la CH_3OH este cca. 10^{-16}, iar la C_2H_5OH este 10^{-17}). La alcooli se vorbește adesea de „hidrogen activ“, în loc de hidrogen acid.

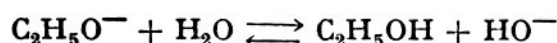
Alcoolii descompun compușii organo-magnezieni întocmai ca apa (p. 225):

$$CH_3MgI + HOR \longrightarrow CH_4 + ROMgI$$

Pe această reacție se bazează metoda lui Zerevitinov pentru dozarea hidrogenului activ. Iodura de metil-magneziu se prepară în soluție de eter amilic sau piridină (eterul etilic întrebuin-

ţat de obicei în acest scop are o tensiune de vapori prea mare). Metanul degajat se dozează gaz-volumetric, culegîndu-se într-o biuretă gradată.

Alcoxizii metalelor alcaline sînt substanţe ionice, conţinînd de ex. *ioni metoxil*, CH_3O^-, *etoxil*, $C_2H_5O^-$ etc. analogi ionului hidroxil, HO^- (alături de ioni Na^+ sau K^+). Cu apa se stabileşte un echilibru ionic:



$$C_2H_5O^- + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + HO^-$$

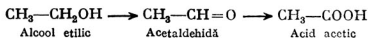
Un exces de apă deplasează echilibrul complet spre dreapta, punînd în libertate, cantitativ, alcoolul. De aceea, soluţiile de alcoxizi se prepară cu alcooli anhidri.

Alcoxizii de aluminiu conţin legături O—Al covalente şi, în consecinţă, pot fi distilaţi în vid. Apa îi hidrolizează ireversibil, cu formare de $Al(OH)_3$ şi alcool.

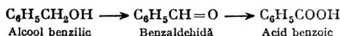
2. *Eteri. Esteri.* Alcoolii se combină între ei, în prezenţă de catalizatori acizi, eliminînd apă şi dau *eteri.* De asemenea, reacţionează cu acizi minerali sau organici, tot prin eliminare de apă, şi trec în *esteri.* Despre formarea şi proprietăţile acestor combinaţii, vezi capitolele respective.

3. O reacţie importantă a alcoolilor este *eliminarea de apă*, prin care se formează alchene (v. p. 247).

4. *a.* Prin *oxidare*, alcoolii primari se transformă în aldehide şi, dacă oxidarea este energică, în acizi:

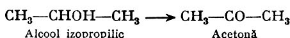


$$\underset{\text{Alcool etilic}}{CH_3\text{—}CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Acetaldehidă}}{CH_3\text{—}CH{=}O} \longrightarrow \underset{\text{Acid acetic}}{CH_3\text{—}COOH}$$

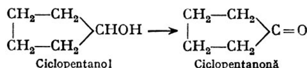


$$\underset{\text{Alcool benzilic}}{C_6H_5CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Benzaldehidă}}{C_6H_5CH{=}O} \longrightarrow \underset{\text{Acid benzoic}}{C_6H_5COOH}$$

Alcoolii secundari reacţionează în mod asemănător dînd cetone:



$$\underset{\text{Alcool izopropilic}}{CH_3\text{—}CHOH\text{—}CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Acetonă}}{CH_3\text{—}CO\text{—}CH_3}$$

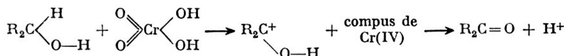


Alcoolii terţiari sînt stabili faţă de oxidare sau, dacă aceasta este foarte energică, ea rupe legături C—C şi dă naştere la molecule cu un număr mai mic de atomi de carbon decît molecula primitivă.

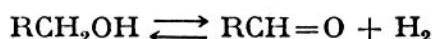
Oxidarea serveşte şi în scopuri analitice, la identificarea alcoolilor primari, secundari şi terţiari. Agentul oxidant cel mai potrivit pentru alcoolii primari şi secundari este dicromatul de potasiu, în soluţie acidulată cu acid sulfuric. Permanganatul de potasiu, mai energic, oxidează alcoolii primari pînă la acizi şi poate rupe catena cetonelor formate din alcoolii secundari.

Mecanismul oxidării alcoolilor cu acid cromic. **Din faptul că alcoolul izopropilic deuterat, $DC(CH_3)_2OH$, se oxidează mai încet decît alcoolul izopropilic normal, $HC(CH_3)_2OH$, rezultă că, în stadiul determinant de viteză al oxidării, se rupe legătura C—H (respectiv C—D) a alcoolului (după F. H. Westheimer, 1943).**

Explicaţia cea mai plauzibilă este că, în reacţia determinantă de viteză are loc transferul unui ion de hidrură (H:⁻) de la alcool la agentul oxidant şi totodată se elimină şi un proton (J. Roček, 1958):



b. Transformarea alcoolilor în aldehide, respectiv cetone, se poate efectua şi prin cataliză heterogenă, conducînd vaporii lor la 280—300°, peste cupru metalic fin divizat (obţinut din oxid prin reducere):

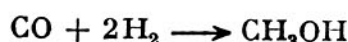


Este dovedit că *reacţiile de dehidrogenare* de acest tip sînt reacţii de echilibru. După condensarea amestecului de reacţie, se separă aldehida sau cetona formată, iar alcoolul netransformat se introduce din nou la dehidrogenare. Produşii de reacţie sînt, în acest caz, compusul carbonilic şi hidrogen. O altă posibilitate este să se lucreze în prezenţă de aer pentru a deplasa echilibrul spre dreapta, cînd rezultă, alături de compusul carbonilic, apă. Rolul oxigenului este în acest caz numai acela de acceptor pentru hidrogenul eliminat sub acţiunea catalizatorului (H. Wieland, 1912).

Astfel, tratînd etanol, în absenţa aerului, cu negru de paladiu, un catalizator tipic de *hidrogenare*, se formează mici cantităţi de aldehidă, dar reacţia se opreşte la un stadiu puţin avansat, din cauza reversibilităţii ei. În prezenţa unor substanţe cum sînt chinona, $C_6H_4O_2$, sau colorantul albastru-metilen, care nu sînt oxidanţi pentru alcool (în absenţa paladiului), dar care sînt acceptori pentru hidrogen, formarea de aldehidă purcede pînă la consumarea acceptorilor. În aceste reacţii, chinona se transformă în hidrochinonă, $C_6H_4(OH)_2$, iar albastru-metilen într-un derivat hidrogenat incolor (leuco-derivat).

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Metanolul, alcoolul metilic*, CH_3OH (v. constantele din tabela, p. 446) se obţine, în industrie, pe două căi: ca subprodus la distilarea uscată a lemnului şi prin sinteză. Produşii distilării uscate a lemnului sînt: cărbunele de lemn, un gaz combustibil (CO_2 56%, CO 34%, CH_4 8%, C_2H_4 2%), gudroane (bogate în fenoli superiori) şi un lichid apos, numit „oţet de lemn" sau „acid pirolignos", care conţine *acid acetic* (cca. 10%, alături de cîţiva acizi superiori), *acetonă* (0,5%), cetone superioare şi *metanol* (1—2%). Prin distilare se izolează întîi amestecul de acetonă şi metanol, numit „spirt de lemn", iar aceşti doi produşi se separă prin distilare în aparate cu coloane.

Sinteza alcoolului metilic (A. Mittasch, 1913) porneşte de la „gaz de sinteză":



Materia primă este deci aceeaşi ca la fabricarea benzinei sintetice (p. 223) condiţiile de lucru sînt însă altele: se lucrează la 350° şi 250 at, iar catalizatorul întrebuinţat este un amestec de oxid de zinc şi oxid de crom, cu mici adaosuri de alţi oxizi, cum este oxidul de mangan, care-i măresc activitatea („promotori", „activatori"). Aparatura acestei importante sinteze este aproape identică celei folosite în sinteza amoniacului.

Metanolul serveşte ca materie primă la fabricarea formaldehidei, a clorurii şi a sulfatului de metil, în industria coloranţilor şi a intermediarilor, de ex. a dimetilanilinei. Se întrebuinţează, de asemenea, ca dizolvant şi agent pentru denaturarea alcoolului etilic.

Chiar în doze mici, alcoolul metilic este toxic.

Etanolul, alcoolul etilic, C_2H_5OH, se fabrică, în mari cantităţi, prin fermentaţia zaharurilor cu ajutorul ciupercilor microscopice din drojdia de bere *(Saccharomyces cerevisiae)* şi de pe fructele dulci. Reacţia care are loc la fermentaţia unui zahar, de ex. a glucozei, decurge după ecuaţia globală (Gay Lussac):

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

Mecanismul mai complicat al acestei transformări va fi descris în vol. II, cap. „Hidraţi de carbon". Ca materii prime se folosesc, pe de o parte, fructele dulci şi melasa, un deşeu de la fabricarea zahărului de sfeclă, care conţin zaharuri în stare liberă, pe de altă parte cartofi sau cereale bogate în amidon. Acestea nu pot fi fermentate direct, ci amidonul, care este o polizaharidă, trebuie mai întîi transformat în maltoză, o dizaharidă fermentabilă:

$$(C_6H_{10}O_5)_x + {}^1/_2\,xH_2O \longrightarrow {}^1/_2\,xC_{12}H_{22}O_{11}$$

Reacţia aceasta de hidroliză (zaharificarea amidonului) se produce sub acţiunea unei enzime, *amilaza* sau *diastaza*, care se găseşte în bobul de orz încolţit (malţ). Amidonul, respectiv cerealele sau cartofii, se amestecă cu apă de 60°, pînă se formează o cocă, apoi se adaugă boabe de orz încolţit, sfărîmate. Amidonul se hidrolizează în scurt timp, dizolvîndu-se în apă. După răcire se adaugă drojdie de bere, care produce fermentaţia alcoolică.

Produsul fermentaţiei, un lichid cu 12—18% alcool, se supune distilării. Se obţine alcool brut, a cărui concentraţie depinde de eficacitatea aparatelor întrebuinţate: aparatele moderne cu deflegmatoare dau, de la prima distilare, un alcool de 94—95%, care poate servi ca atare pentru unele scopuri. Pentru altele trebuie redistilat („rectificat"), în scopul de a îndepărta toate produsele secundare. Printre acestea se numără: mici cantităţi de acetaldehidă, un amestec de alcooli mai înalţi, numit *fuzel*, şi puţină glicerină. Acetaldehida şi glicerina sînt produşi normali ai fermentaţiei şi provin din zaharuri; fuzelul ia naştere prin acţiunea drojdiei de bere asupra proteinelor din fructele sau cerealele iniţiale (v. vol. II).

În afară de metoda biologică de mai sus, etanolul poate fi obţinut şi prin metode chimice: una dintre ele porneşte de la etenă (v. p. 442), iar alta constă în hidrogenarea catalitică a acetaldehidei care, la rîndul ei, se fabrică din acetilenă (p. 287 şi 443).

Prin distilarea simplă a unui amestec de alcool şi apă, nu se poate obţine alcool pur, ci se atinge cel mult o concentraţie de 95,57 % alcool şi 4,43 % apă. Cauza este că acest amestec, numit *amestec azeotropic*, are un punct de fierbere (78,15°) mai scăzut decît al alcoolului pur (78,32°, ambele la 760 mm) şi decît al apei, şi prin urmare distilă mai întîi. Amestecurile azeotropice nu sînt combinaţii chimice. Compoziţia lor variază cu presiunea.

Pentru a obţine alcool pur sau *alcool absolut*, se tratează amestecul azeotropic cu substanţe care se combină chimic cu apa, cum este oxidul de calciu şi apoi se distilă. O metodă elegantă pentru prepararea alcoolului absolut, pe scară industrială, se foloseşte tocmai de proprietăţile amestecurilor azeotropice, şi anume se distilă un amestec ternar de alcool, apă şi benzen. Mai

întîi distilă toate trei substanțele la 64,35°, pînă s-a îndepărtat toată apa, apoi distilă un amestec de benzen și alcool la 68,25°, pînă se elimină tot benzenul. În vasul de distilare rămîne alcool curat. Spre deosebire de alcoolul de 95 %, alcoolul absolut se amestecă cu benzina (din petrol) în orice proporție. În unele țări se întrebuințează asemenea amestecuri drept combustibil lichid pentru motoare cu explozie.

Punctele de fierbere și de topire ale etanolului au fost menționate în tabela de la p. 446. Densitatea, d_4^{20}, a alcoolului pur este 0,7893. Concentrația alcoolului în amestec cu apa se determină prin măsurarea densității acestor amestecuri, cu areometre speciale, numite *alcoolmetre*, gradate direct în % de volum sau de greutate, de alcool. În aceste determinări trebuie să se țină seama de faptul că densitatea amestecurilor de alcool și apă nu este o proprietate aditivă, cum este de ex. densitatea amestecului a două hidrocarburi saturate, unde ea variază liniar cu concentrația. În practică se folosesc tabele cu densitățile diferitelor amestecuri de alcool și apă, determinate experimental. Lipsa de aditivitate se datorește faptului că, la amestecarea alcoolului cu apă, se produce o contracție de volum. La 20°, cea mai mare contracție se produce la amestecarea a 52 vol. alcool cu 48 vol. apă: rezultă 96,3 vol. de amestec. Fără îndoială, cauza contracției este formarea de legături de hidrogen între alcool și apă.

Etanolul are întrebuințări multiple: ca dizolvant în multe industrii, de ex. a nitrocelulozei, a lacurilor, în industria farmaceutică și în parfumerie, ca materie primă pentru numeroase produse ca, de ex., eterul, clorura și sulfatul de etil, esterii multor acizi organici, cloralul, fulminatul de mercur etc. Întrebuințarea etanolului drept combustibil a fost menționată mai sus. Cele mai mari cantități de etanol servesc însă în alimentația omului. În mici cantități alcoolul este un stupefiant, în cantități mai mari este toxic.

Propanolul-1, *alcoolul propilic normal*, $CH_3CH_2CH_2OH$, (v. constantele fizice p. 446) se izolează din reziduul de distilare al etanolului de fermentație.

Propanolul-2, *alcoolul izopropilic*, $CH_3CHOHCH_3$, se fabrică în mari cantități din propena gazelor de cracare, prin hidratare cu acid sulfuric (p. 442). Înlocuiește uneori etanolul ca dizolvant. Servește ca materie primă pentru fabricarea acetonei.

Dintre cei patru *butanoli* izomeri posibili (v. p. 446), cei mai importanți sînt:

Butanolul-1, *alcoolul butilic normal primar*, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, se obține prin fermentarea amidonului sau a unor materiale conținînd amidon, cu *Bacterium acetobutylicum*; se obține un amestec compus din: alcool butilic 60%, acetonă 30% și etanol 10%. O metodă industrială sintetică se bazează pe hidrogenarea catalitică a aldehidei crotonice (v. „Aldehide nesaturate"), o alta pe așa-numita „sinteză oxo" (v. p. 670). Alcoolul butilic normal și acetatul său sînt mult utilizați ca dizolvanți pentru lacuri de nitroceluloză.

Butanolul-2, *alcoolul butilic normal secundar*, $CH_3CHOHCH_2CH_3$, se obține prin hidratarea 2-butenei, din gazele de rafinărie (p. 442), cu acid sulfuric. La fel se prepară și *alcoolul butilic terțiar*, $(CH_3)_3COH$.

2-*Metilpropanolul*-1 sau *alcoolul izobutilic*, $(CH_3)_2CHCH_2OH$, este o componentă a fuzelului; se obține și pe cale sintetică, printr-o modificare a sintezei

alcoolului metilic din gaz de sinteză ($CO+2H_2$), descrisă mai sus, și anume prin adăugarea unei substanțe alcaline în catalizator. Se obține un amestec de alcooli, a cărui componentă principală este alcoolul izobutilic, și în care se mai găsește un *alcool izohexilic*, $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$.

Sînt opt *pentanoli* izomeri posibili (v. formulele și constantele fizice în tabela, p. 446), dintre care mai importanți sînt:

2-*Metilbutanolul*-4 sau *alcoolul izoamilic de fermentație* este, alături de 2-metilbutanolul-1 sau *alcoolul amilic optic activ* (dextrogir), componenta principală a fuzelului, din care se izolează prin distilare. Servește, sub formă de acetat, ca dizolvant pentru lacuri. Un amestec de pentanoli se fabrică pe scară mare pornindu-se de la amestecul de *n*-pentan și izopentan izolat din petrol, care se clorurează și apoi se hidrolizează. Servește sub numele de „pentasol", ca dizolvant.

2-*Metilbutanolul*-2 sau *alcoolul amilic terțiar*, $(CH_3)_2C(OH)C_2H_5$, numit și „hidrat de amilenă", se obține din alcoolul izoamilic al fuzelului, care prin deshidratare trece, după cum s-a arătat (p. 248), într-un amestec de trimetiletenă și de izopropiletenă. Prin tratarea acestui amestec, la temperatură joasă, cu acid sulfuric diluat, se produce adiția apei la prima dintre aceste alchene, în modul arătat la p. 442 și se obține hidratul de amilenă. (Deshidratarea acestei substanțe din urmă duce la trimetiletenă, „amilenă", pură.)

Ciclohexanolul se fabrică prin hidrogenarea catalitică a fenolului sau prin oxidarea cu aer a ciclohexanului, iar *ciclopentanolul* prin hidrogenarea ciclopentanonei (p. 232).

Alcooli nesaturați. Alcoolul alilic, 3-propen-1-ol, $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ (p. f. 96°), se obține din clorura de alil (p. 456) prin hidroliză, în cursul sintezei industriale a glicerinei. Se poate prepara în laborator din glicerină, prin distilare cu acid formic. Esterii alcoolului alilic se utilizează ca monomeri pentru obținerea de compuși macromoleculari.

Alcoolul propargilic, 3-propin-1-ol, $HC{\equiv}C{-}CH_2OH$ (p. f. 114°), se obține, alături de 1,4-butindiol, prin condensarea acetilenei cu formaldehidă (v. p. 291). Arată atît reacțiile grupei alcoolice cît și pe acelea ale legăturii triple. Atomul de hidrogen acetilenic poate fi înlocuit prin metale, de ex. prin cupru și argint, cu care formează combinații explozive.

Printre *alcoolii aromatici* vom menționa *alcoolul benzilic*, $C_6H_5CH_2OH$, un lichid cu p. f. 206°, care se găsește în natură, în stare liberă, în uleiul de iasomie, amestecat cu alte substanțe. Se obține sintetic din clorura de benzil (p. 421), prin hidroliză cu apă caldă sau cu carbonat de sodiu, sau din benzaldehidă prin reacția Cannizzaro (v. „Aldehide și cetone"). Are un miros slab aromatic și dă reacțiile normale ale alcoolilor primari.

Difenilmetanolul, *difenilcarbinolul* sau *benzhidrolul*, $(C_6H_5)_2CHOH$, cristale, cu p. t. 68°, se obține din difenilmetan, prin bromurare (care duce la difenilbrommetan) și hidroliză. Se mai poate prepara prin reducerea cetonei corespunzătoare, benzofenona, cu amalgam de sodiu sau catalitic. De ase-

menea se poate obţine prin aplicarea altor metode generale, de ex. prin combinarea bromurii de fenil-magneziu cu esterul acidului formic ($HCOOC_2H_5$), sau prin combinarea aceluiaşi derivat magnezian cu benzaldehidă (v. p. 445).

În benzhidrol, grupa OH se bucură de o mare mobilitate. Ea se înlocuieşte uşor cu brom, la tratare cu acid bromhidric, iar la distilare se elimină apă spontan şi se formează eterul benzhidrolului.

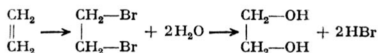
Trifenilmetanolul, trifenilcarbinolul, $(C_6H_5)_3COH$, cristale cu p. t. 163°, se obţine prin hidroliza trifenilclormetanului cu apă caldă sau prin reacţia dintre benzofenonă, $(C_6H_5)_2CO$, şi bromura de fenil-magneziu. Mobilitatea grupei OH este aici şi mai mare decît în alcoolii aromatici numiţi mai sus, de aceea alcoolul acesta se eterifică prin simplă încălzire cu alţi alcooli, cum este metanolul, cu care dă eterul metilic: $(C_6H_5)_3C—O—CH_3$. Acest eter, pe de altă parte, se hidrolizează uşor cu acizii. Trifenilcarbinolul dă cu acizii minerali concentraţi combinaţii colorate, ionizate (v. p. 395).

Alcoolul feniletilic, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, p. f. 219°, este o componentă a uleiului de trandafiri şi are mirosul acestor flori. Se prepară sintetic din bromură de fenil-magneziu şi oxid de etilenă (v. p. 518). Serveşte în parfumerie.

2. ALCOOLI DI- ŞI POLIHIDROXILICI (DIOLI ŞI POLIOLI)

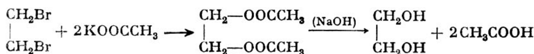
Alcoolii care conţin în moleculă două grupe hidroxil se numesc *dioli* sau *glicoli*. Se disting α-, β-, γ-glicoli etc., după cum cele două grupe hidroxil sînt situate în poziţiile 1,2, 1,3 sau 1,4. Unele dintre metodele de preparare ale alcoolilor polihidroxilici sînt analoage cu ale alcoolilor monohidroxilici, altele sînt însă specifice acestor combinaţii.

1. Prin *hidroliza compuşilor polihalogenaţi*, cu atomii de halogen legaţi de atomi de carbon diferiţi, se obţin alcooli polihidroxilici. Astfel, din dibrometan, preparat din etenă şi brom, se obţine, prin hidroliză în mediu alcalin, cel mai simplu α-glicol, *glicolul* (Wurtz, 1859):



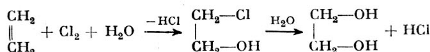
$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2—Br \\ | \\ CH_2—Br \end{matrix} + 2H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2—OH \\ | \\ CH_2—OH \end{matrix} + 2HBr$$

O dificultate întîmpinată la efectuarea acestei reacţii este insolubilitatea compuşilor dihalogenaţi în apă, ceea ce întîrzie mult reacţia. Pentru a o ocoli, se transformă compusul dihalogenat într-un diacetat, prin încălzire cu o soluţie de acetat de potasiu în acid acetic; diacetatul se hidrolizează apoi în soluţie alcalină:

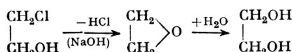


$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2KOOCCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2—OOCCH_3 \\ | \\ CH_2—OOCCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{(NaOH)} \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2CH_3COOH$$

2. *Hidroliza halohidrinelor.* Prin adiția clorului în soluție apoasă la dubla legătură alchenică se obțin, după cum s-a mai spus (p. 423), *clorhidrine.* Din etenă se formează etilenclorhidrină, care se hidrolizează ușor, dînd glicol:

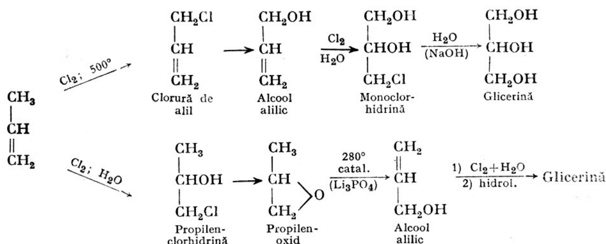


Transformarea clorhidrinelor în glicoli se poate realiza și pe o altă cale, prezentînd unele avantaje practice: prin tratarea lor cu baze se obțin *etilenoxizii* sau *epoxizii*, care pot fi considerați ca eteri ciclici, foarte reactivi, ai glicolilor. Încălziți cu apă și catalizatori acizi, etilenoxizii dau glicoli:



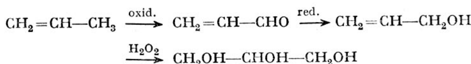
Cu ajutorul acestor reacții se obține industrial glicolul.

Sinteze industriale ale glicerinei. Pornind de la propenă izolată din gazele de cracare, se obține industrial glicerina pe mai multe căi, rezumate în formulele:



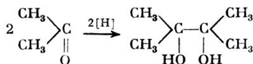
3. *Oxidarea dublei legături a alchenelor* simple, cu permanganat de potasiu în soluție alcalină și cu alți oxidanți (p. 254), este o reacție generală prin care se sintetizează α-glicoli.

Pe o asemenea oxidare se bazează o sinteză industrială a glicerinei, ce nu utilizează clor. Se pornește de la propenă care se oxidează, cu aer, la 300—400°, pe un catalizator de cupru, la acroleină. Aceasta se reduce, la 400°, cu un catalizator de oxid de zinc pe suport de oxid de magneziu, obținîndu-se alcool alilic care se oxidează cu perhidrol, în prezență de acid wolframic, la 20—70° (Shell, 1955):

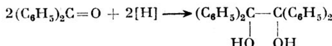


4. *Condensarea pinacolică. a.* Glicoli diterțiari se obțin printr-o reacție de reducere incompletă, însoțită de condensare, a cetonelor. Se pot utiliza diverși agenți reducători, de ex. magneziu amalgamat, aluminiu amalgamat,

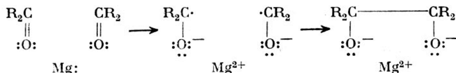
zinc sau sodiu. Din acetonă se obține astfel un glicol diterțiar, *pinacolul* (R. Fittig, 1859). Reacția poate fi formulată simplificat astfel:



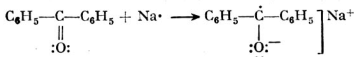
În mod asemănător se formează din benzofenonă (difenilcetonă), *benzpinacolul*:



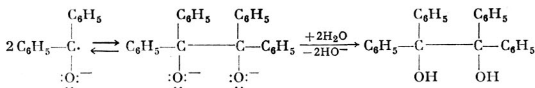
Ca în toate reducerile prin metale (v. p. 296) și în această reacție are loc un transfer de electroni. Intermediar se formează *un radical-ion*, care se dimerizează (și apoi se hidrolizează):



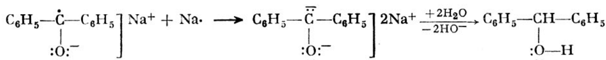
b. Metal-cetili. Radicali-ioni de tipul formulat mai sus au fost izolați, sub formă de săruri de sodiu, prin tratarea cetonelor aromatice, cum este benzofenona, cu sodiu metalic. Se obține un compus colorat albastru, solubil în eter, numit un „metal-cetil" (W. Schlenk, 1911):



Metal-cetilii au caracter de radicali liberi și sînt stabilizați prin conjugare; soluțiile lor sînt paramagnetice și sensibile la oxigen (care formează cu sodiul Na_2O_2). Ca și în cazul altor radicali de acest tip, radicalul metal-cetil este în echilibru cu dimerul său; tratat cu apă sau alți donori de protoni trece în benzpinacol:



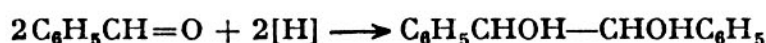
Dacă se tratează benzofenona cu doi echivalenți de sodiu metalic, se obține un compus disodat, neradicalic, de culoare roșie, care trece prin extragere de protoni din apă în difenilmetanol:



Se poate admite, cu mare probabilitate, că și reducerile celorlalte cetone, cu metale, în prezență de dizolvanți donori de protoni, decurg după un mecanism similar.

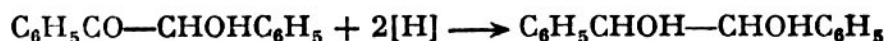
c. Aldehidele alifatice nu formează prin hidrogenare glicoli, ci numai alcooli primari; cele aromatice însă și cele α,β-nesaturate dau, cel mai bine

sub acțiunea unui aliaj (cuplu) zinc-cupru, glicoli disecundari. Așa de ex. din benzaldehidă se obține *hidrobenzoina*:



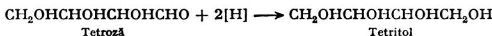
$$2C_6H_5CH{=}O + 2[H] \longrightarrow C_6H_5CHOH{-}CHOHC_6H_5$$

5. Hidroxi-aldehidele și hidroxi-cetonele pot fi reduse pînă la dioli. Astfel o hidroxi-cetonă aromatică, *benzoina*, dă prin reducere hidrobenzoina:



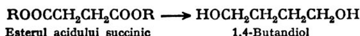
$$C_6H_5CO{-}CHOHC_6H_5 + 2[H] \longrightarrow C_6H_5CHOH{-}CHOHC_6H_5$$

O clasă importantă de hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone sînt monozaharidele. Prin reducerea lor se obțin polioli (v. vol. II „Monozaharide"):



$$\underset{\text{Tetroză}}{CH_2OHCHOHCHOHCHO} + 2[H] \longrightarrow \underset{\text{Tetritol}}{CH_2OHCHOHCHOHCH_2OH}$$

6. Metodele pentru obținerea alcoolilor din esterii acizilor carboxilici, descrise înainte (p. 444), se pot aplica și la esterii acizilor dicarboxilici, obținîndu-se dioli, cu hidroxilii mai depărtați, de ex.:



$$\underset{\text{Esterul acidului succinic}}{ROOCCH_2CH_2COOR} \longrightarrow \underset{\text{1,4-Butandiol}}{HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH}$$

Din esterul acidului adipic se obține, în mod asemănător, 1,6-hexandiolul.

Proprietăți fizice. Odată cu intrarea celei de-a doua grupe hidroxil în moleculă, dispare mirosul de alcool caracteristic al alcoolilor monohidroxilici și apare gustul dulce (pronunțat mai ales la glicerină și la polioli).

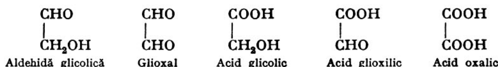
Glicolul este un lichid cu p. f. 197,5°. Alcoolul etilic, care are tot doi atomi de carbon în moleculă, fierbe la 78°. Introducerea celui de-al doilea hidroxil provoacă deci o urcare a punctului de fierbere cu 120°, ceea ce denotă o asociație moleculară înaintată. Glicerina fierbe pe la 290°, descompunîndu-se; de aceea nu poate fi distilată decît în vid (p. f. 170°/12 mm).

Diolii și triolii inferiori se amestecă cu apa în orice proporție, sînt ușor solubili în alcool, insolubili în eter și în hidrocarburi. La diolii cu un număr mare de atomi de carbon în moleculă, solubilitatea în eter este mai mare, cea în apă mai mică. Poliolii sînt substanțe cristalizate, ușor solubile în apă, greu în eter.

Proprietăți chimice. 1. Grupele hidroxil din dioli și polioli pot reacționa fie independent, fie împreună. De aceea se obțin uneori amestecuri de produși. Așa de ex., de la glicolul simplu se pot obține: un monoeter, $HOCH_2{-}CH_2OC_2H_5$, și un dieter, $C_2H_5OCH_2{-}CH_2OC_2H_5$, un glicolat monosodic și un glicolat disodic etc.

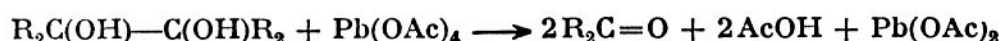
2. *a. Oxidarea glicolilor* duce rareori la produși unitari, căci, afară de faptul că ambele grupe alcoolice pot trece în aldehidele respective, reacția

poate continua (la glicolii primari) pînă la acid. Prin oxidarea glicolului se pot forma următoarele substanțe:



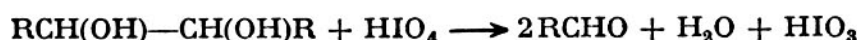
Din cauza aceasta, este uneori greu a conduce reacția în așa mod încît să se obțină numai unul din produși. Prin oxidarea triolilor, tetrolilor, pentolilor și hexolilor se formează monozaharidele corespunzătoare (v. vol. II), alături de alte substanțe.

b. Prin oxidarea 1,2-diolilor, în anumite condiții, se rupe catena de carbon, obținîndu-se aldehide sau cetone. Sînt doi reactivi cu ajutorul cărora se pot realiza asemenea ruperi oxidative, în condiții deosebit de blînde. Unul este *tetraacetatul de plumb* (R. Criegee, 1931) ($Ac = CH_3CO$):



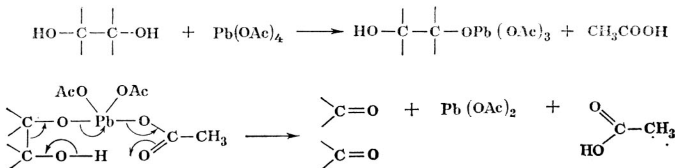
$$R_2C(OH)—C(OH)R_2 + Pb(OAc)_4 \longrightarrow 2R_2C{=}O + 2AcOH + Pb(OAc)_2$$

Celălalt reactiv specific al oxidării 1,2-diolilor este *acidul periodic* (L. Malaprade, 1928):



$$RCH(OH)—CH(OH)R + HIO_4 \longrightarrow 2RCHO + H_2O + HIO_3$$

Reacția de oxidare a glicolilor cu tetraacetat de plumb decurge (după Criegee) prin intermediul unui glicolat de plumb, care se descompune printr-un mecanism concertat intramolecular ($Ac = CH_3CO$):



3. Prin tratare cu acid clorhidric gazos, la cald, se înlocuiește una din grupele hidroxil ale glicolului și se obține *etilenclorhidrina*:

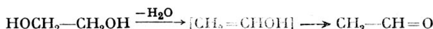
$$HOCH_2—CH_2OH + HCl \longrightarrow HOCH_2—CH_2Cl + H_2O$$

Reacția aceasta este inversa reacției de formare a glicolului, descrisă mai sus. Înlocuirea celui de-al doilea hidroxil reușește numai cu agenți energici de felul PCl_5.

Prin tratarea glicerinei cu acid clorhidric, în soluție apoasă, se obține *α-monoclorhidrina glicerinei:*

$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH + HCl \longrightarrow CH_2OH—CHOH—CH_2Cl$$

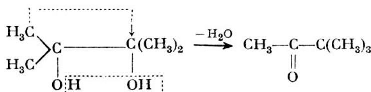
4. *Eliminarea apei din glicoli* se produce ușor, cu aceiași agenți ca la alcoolii monohidroxilici (acid sulfuric, clorură de zinc sau catalitic). În locul alcoolilor nesaturați, care ar trebui să se formeze, se obțin însă aldehide sau cetone. Astfel, prin deshidratarea glicolului simplu se obține, în loc de alcool vinilic, acetaldehidă:



$$HOCH_2—CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} [CH_2{=}CHOH] \longrightarrow CH_3—CH{=}O$$

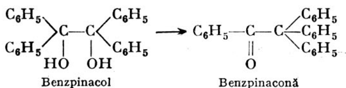
Aldehida provine, fără îndoială, din alcoolul vinilic (care nu poate exista în stare liberă), prin migrarea unui atom de hidrogen de la oxigen la carbon și prin deplasarea dublei legături.

Neașteptat este modul în care se produce eliminarea apei din glicolii 1,2-ditertiari, de felul pinacolului. În cataliză heterogenă, peste Al_2O_3, se obține dimetilbutadienă (v. p. 294). Produsul obișnuit al reacției, la încălzire slabă cu acid sulfuric concentrat rece sau clorhidric diluat cald, este însă o cetonă, *tert*-butil-metil-cetona sau *pinacolona:*



$$(H_3C)_2C(OH)—C(CH_3)_2(OH) \xrightarrow{-H_2O} CH_3—CO—C(CH_3)_3$$

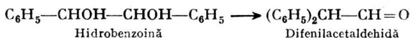
După cum se vede, în această reacție, unul din radicalii metil își schimbă locul pe care-l ocupă în moleculă, *migrează.* Se produce o *transpoziție intramoleculară,* numită *transpoziția pinacolică.* Reacția este generală și, într-o mare măsură, independentă de natura radicalului care migrează, după cum se vede din următoarele exemple:



$$(C_6H_5)_2C(OH)—C(OH)(C_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5—CO—C(C_6H_5)_3$$

Benzpinacol   Benzpinaconă

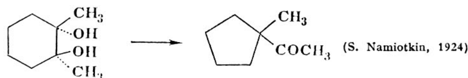
1,2-Glicolii disecundari aromatici dau, la deshidratare cu acizi minerali diluați, aldehide:

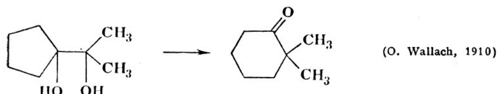


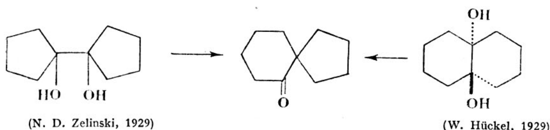
$$C_6H_5—CHOH—CHOH—C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH—CH{=}O$$

Hidrobenzoină   Difenilacetaldehidă

La unii 1,2-glicoli din seria cicloalcanilor au fost observate, la deshidratare, curioase transformări ale inelelor:



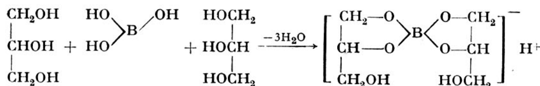




Uşurinţa cu care se produc aceste reacţii dovedeşte că, în aceste cazuri, transpoziţia este mecanismul „normal" al reacţiei (v. „Transpoziţii moleculare").

5. Alcoolii polihidroxilici cu hidroxili în poziţia α (în special cei cu trei sau mai mulţi hidroxili) formează combinaţii metalice (alcoolaţi) cu hidroxizii metalelor grele cum sînt cuprul şi plumbul.

O altă reacţie caracteristică a acestor polioli este combinarea lor cu acidul boric, chiar în soluţie diluată, şi formarea unui complex care are proprietăţi acide puternice. Dacă se adaugă de ex. glicerină, care este neutră, într-o soluţie de acid boric, care este un acid slab, soluţia capătă proprietăţi puternic acide, ceea ce se poate constata prin măsurarea conductibilităţii electrice. Glicerina reacţionează cu acidul boric dînd acidul glicerin-boric:



După cum se vede, reacţia este o esterificare a glicolului cu acidul boric, dar totodată se formează o a patra legătură B—O (coordinativă), datorită căreia se completează sextetul borului pînă la octet. Anionul complex este un spiran compus din două cicluri de cîte cinci atomi, iar atomul de bor central are structură tetraedrică. În anumite cazuri, complecşii de acest fel au putut fi scindaţi în enantiomeri (p. 36).

Formarea combinaţiilor complexe cu acidul boric constituie o metodă practică pentru a stabili **configuraţia** unora dintre glicolii stereoizomeri. Aşa de exemplu, dintre cei doi 1,2-ciclopentandioli:

numai izomerul *cis*, cu cei doi hidroxili de aceeaşi parte a ciclului, măreşte conductibilitatea acidului boric, căci numai el poate forma cu acest acid un ion complex ciclic (Boesecken).

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Glicolul* (etilenglicolul) se prepară industrial prin metoda arătată mai sus, care porneşte de la etena din gazele de la cracarea petrolului. Glicolul serveşte pentru multe din scopurile la care se întrebuinţează glicerina, de ex. ca anticongelant în apa radiatoarelor de automobil.

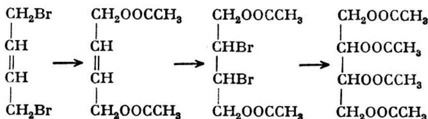
Glicerina a fost descoperită de Scheele, la 1780, în apele reziduale de la saponificarea grăsimilor (v. acolo). Prin această metodă se obţine şi astăzi, pe scară mare. O altă metodă de fabricare se bazează pe fermentaţia glucozei cu microorganismele din drojdia de bere, în prezenţa sulfitului de sodiu (vol. II „Fermentaţia alcoolică"). Despre procedeele moderne de sinteză, pornind de la propena din gazele de petrol, s-a vorbit mai sus (p. 456).

Glicerina cristalizează greu. Păstrată mai multă vreme la o temperatură sub 0°, formează cristale cu p. t. 20°.

Glicerina se utilizează în industria explozivilor, în farmacie şi în cosmetică, în industria pielăriei şi pentru fabricarea de mase plastice. Glicerina este higroscopică; ea absoarbe vapori de apă din atmosferă pînă la stabilirea unui echilibru.

Tetritolul, cu formula $HOCH_2(CHOH)_2CH_2OH$, conţine doi atomi de carbon asimetrici cu structură identică (acelaşi caz ca la acidul tartric, v. p. 32) şi prin urmare poate apărea într-o formă dextrogiră, una levogiră şi una inactivă, *mezo-eritritolul.* Importanţa acestor substanţe rezidă în faptul că ele se formează din monozaharidele cu patru atomi de carbon (tetroze), prin reducere. Eritritolul optic inactiv se găseşte în lichenii din genul roccella, sub forma unui ester (cu acid lecanoric, v. vol. II) numit *eritrină.*

Eritritolul inactiv a fost sintetizat pornindu-se de la butadienă, care se transformă în 1,4-dibrombutenă-2, prin adiţie de brom. Prin tratarea acesteia cu acetat de argint se obţine diesterul butendiolului-1,4 care, printr-o nouă adiţie de brom şi repetarea tratării cu acetat de argint, trece în tetraacetatul mezo-eritritolului.



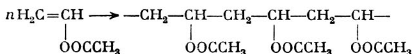
Din acesta se obţine, prin hidroliză, eritritolul liber.

Pentitolii, $HOCH_2(CHOH)_3CH_2OH$, se obţin din pentoze prin reducere şi conţin în moleculă trei atomi de carbon asimetrici, din care doi cu structură identică (acelaşi caz ca la acidul trihidroxiglutaric, p. 34). În consecinţă, teoria prevede existenţa a doi enantiomeri şi a doi izomeri inactivi. Primii doi sînt D- şi L-*arabitolii* şi se obţin prin reducerea arabinozei; cele două forme inactive se numesc *xilitol* şi *ribitol*.

Hexitolii, $HOCH_2(CHOH)_4CH_2OH$, conţin patru atomi asimetrici formînd două perechi cu structură identică. În acest caz, teoria prevede existenţa a zece stereoizomeri. Toţi sînt cunoscuţi şi se prepară din hexoze, prin reducere. Unii dintre ei, şi anume D-*manitolul*, D-*sorbitolul*, D-*iditolul* şi *dulcitolul* (inactiv), se găsesc în stare liberă, în fructe sau în sucuri de plante. (Aceşti polioli vor fi descrişi în vol. II, cap. „Monozaharide".)

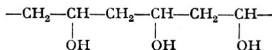
Toţi aceşti alcooli tetra-, penta- şi hexahidroxilici sînt solizi, frumos cristalizaţi, solubili în apă şi au gust dulce.

O deosebită însemnătate au dobîndit *poliolii macromoleculari* şi esterii lor, cum este de ex. *poliacetatul de vinil*, care se obţine prin polimerizarea acetatului de vinil (v. p. 265):



După scopurile cărora sînt destinaţi, produşii industriali au greutăţi moleculare medii de 3000—100 000. Poliacetatul de vinil se înmoaie la temperatură mai joasă (30—40°; se topeşte la 70—80°) decît polistirenul şi răşinile policlorvinilice; de aceea nu se întrebuinţează la fabricarea de obiecte presate, dar este o excelentă materie primă pentru lacuri, emailuri şi sticlă de siguranţă (triplex).

Prin hidroliza poliacetatului de vinil cu hidroxid de sodiu se elimină grupele acetil şi se obţine *alcoolul polivinilic*:

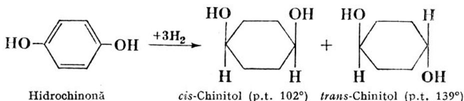


Alcoolul polivinilic, fiind un poliol, are proprietăţi fizice diferite de ale poliacetatului de vinil, care este un ester. El nu este solubil, ca acesta, în dizolvanţi organici, este însă solubil în apă, formînd soluţii cu viscozitate înaltă, semn că este compus din macromolecule filiforme (v. p. 279). Serveşte pentru fabricarea de filme, remarcabile prin marea lor rezistenţă mecanică (curele de transmisie), în imprimerie, în locul gelatinei, ca emulgator etc.

Hidrobenzoina, $C_6H_5CH(OH)-CH(OH)C_6H_5$, se obţine prin cele două metode arătate mai sus (p. 458). Substanţa aceasta conţine doi atomi de carbon asimetrici cu structură identică şi, în consecinţă, poate exista în două forme optic inactive, *hidrobenzoina*, p. t. 134°, şi *izo-hidrobenzoina*, p. t. 119°, întocmai ca acidul tartric (p. 32). Hidrobenzoina este forma *mezo*, inactivă, izo-hidrobenzoina este forma racemică, scindabilă în enantiomeri.

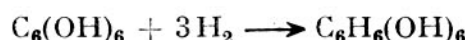
La prepararea hidrobenzoinei, prin reducerea benzaldehidei cu zinc şi acid clorhidric, se obţin (alături de alcool benzilic) ambele forme stereoizomere. La reducerea benzoinei cu amalgam de sodiu se obţine multă hidrobenzoină, împreună cu puţină izo-hidrobenzoină.

Dioli şi polioli ciclici. Diolii care derivă de la cicloalcani apar în forme stereoizomere, cum este, de ex., cazul la 1,4-ciclohexandiol sau *chinitol*. Amestecul celor doi stereoizomeri ai acestui glicol se obţine prin hidrogenarea catalitică a hidrochinonei:



Hidrochinonă *cis*-Chinitol (p.t. 102°) *trans*-Chinitol (p.t. 139°)

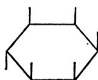
Inozitolul, 1,2,3,4,5,6-*hexahidroxiciclohexanul*, este mult răspîndit în natură. Structura sa rezultă, între altele, dintr-o sinteză, care constă în hidrogenarea catalitică a hexahidroxibenzenului:



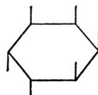
$$C_6(OH)_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_6(OH)_6$$

Teoria prevede existenţa a 8 inozitoli izomeri *cis-trans* cu următoarele formule (linia verticală reprezintă o grupă OH):

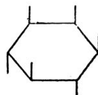
1. *cis*-Inozitol



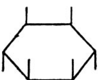
2. *epi*-Inozitol



3. *alo*-Inozitol



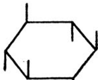
4. *mezo*-Inozitol (*myo*-Inozitol)



5. *muco*-Inozitol

6. *neo*-Inozitol

7. (±)-Inozitol



8. *scilo*-Inozitol

Aceste formule sînt toate simetrice, cu excepţia formulei 7, care nu are nici un element de simetrie. Moleculele acestui izomer sînt deci chirale şi substanţa este scindabilă în enantiomeri (v. p. 35). Ambii izomeri optici au fost găsiţi în plante sub formă de eteri monometilici; prin hidroliza lor cu acid iodhidric au fost obţinuţi (+)-inozitolul şi (—)-inozitolul.

Mezo-inozitolul (p.t. 225°) este un important produs natural. Se găseşte în organismul animalelor şi omului, mai ales în muşchi. De asemenea este mult răspîndit în vegetale. Mezo-inozitolul este un „factor de creştere" (adică o substanţă indispensabilă vieţii) pentru multe microorganisme, de ex. pentru drojdia de bere (în această calitate se numeşte şi Bios I). În plante se găseşte, uneori în cantitate mare, esterul mezo-inozitolului cu trei molecule de acid fosforic, sub forma sării de calciu sau de magneziu numită *fitină*; aceasta se utilizează şi ca medicament întăritor pentru convalescenţi. Configuraţia mezo-inozitolului a fost stabilită prin oxidare, care duce la acizii zaharic şi talomucic racemici (vol. II). În natură, şi anume în rinichiul

rechinului, în nuca de cocos și în ghindă, se mai găsește un al doilea inozitol inactiv, *scilo*-inozitolul, corespunzînd formulei 8 de mai sus.

Quercitolul, pentahidroxiciclohexanul, $C_6H_7(OH)_5$, se găsește în ghindă în formă optic activă. Numărul izomerilor sterici posibili este de 10, din care 6 sînt racemici scindabili în enantiomeri, iar 4 sînt forme *mezo*; toți sînt cunoscuți.

TRANSPOZIȚII MOLECULARE

Moleculele au tendința de a-și schimba cît mai puțin structura în cursul reacțiilor chimice: în reacțiile de substituție, noul substituent intră, de obicei, în locul ocupat de substituentul care părăsește molecula, iar în reacțiile de eliminare scheletul hidrocarbonat al moleculei se regăsește neschimbat. Pe acest *principiu al schimbării minime a structurii* se bazează metoda generală chimică pentru determinarea structurii compușilor organici. Se cunosc însă, în număr destul de mare și în toate clasele de compuși organici, reacții în care principiul schimbării minime a structurii nu este respectat. Asemenea reacții se numesc *transpoziții moleculare.*

Pot avea loc transpoziții moleculare în reacții de substituție, de eliminare (ducînd la alchene) și de adiție.

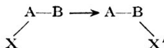
Se disting trei tipuri mai importante de transpoziții moleculare:

1. *Transpoziții prin migrări 1,2 (în sisteme saturate).*

2. *Transpoziții în sisteme nesaturate* (transpoziții alilice, v. p. 485; transpoziții ceto-enolice, v. vol. II).

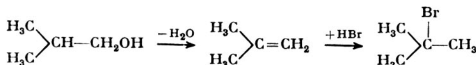
3. *Transpoziții în sisteme aromatice* (transpoziții de la grupa funcțională la nucleu; p. 568).

Transpozițiile prin migrare 1,2 pot fi reprezentate, în cea mai generală formă, prin schema:

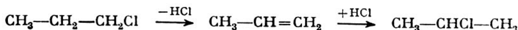


Grupa migratoare, X (hidrogen, halogen, oxigen, sulf, azot sau carbon), se deplasează de la atomul A la atomul B și eventual este înlocuită cu o altă grupă X′. În majoritatea transpozițiilor 1,2, atomul A (atomul inițial al migrării) este carbon, iar atomul B (atomul terminal al migrării) poate fi carbon, azot sau oxigen.

Teorii mai vechi. S-a încercat în trecut să se „explice" transpozițiile moleculare, în diferite moduri, prin reacții „normale" consecutive. Astfel, formarea bromurii de *terț*-butil (alături de bromură de izobutil) în reacția alcoolului izobutilic cu acid bromhidric a fost interpretată ca o eliminare de apă, urmată de o adiție de HBr (ultima avînd loc în conformitate cu regula lui Markovnikov):



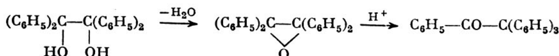
În reacţiile de acest fel se formează întotdeauna şi alchene, ceea ce părea să confirme mecanismul prin eliminare şi adiţie. S-a arătat însă că la izomerizarea clorurii de *n*-propil, cu clorură de aluminiu (p. 330), în prezenţa clorurii de deuteriu (DCl) uscată, se obţine clorură de izopropil ce nu conţine deuteriu (W. von E. Doering, 1949). Dacă mersul reacţiei ar fi:



$$CH_3—CH_2—CH_2Cl \xrightarrow{-HCl} CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{+HCl} CH_3—CHCl—CH_3$$

produsul de reacţie ar trebui să conţină deuteriu. Deci *hidrogenul migrează intramolecular*. Apoi, mecanismul prin eliminare şi adiţie nu explică migrarea grupelor alchil.

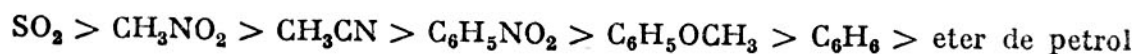
Alte teorii au încercat să explice transpoziţiile moleculare (de ex. a izoborneolului în camfen) prin formarea intermediară de inele ciclopropanice. Asemenea compuşi ciclopropanici au fost obţinuţi prin sinteze independente şi s-a constatat că ei nu se transformă în produsul final, cînd sînt supuşi aceluiaşi tratament (tratare cu H_2SO_4) ca materia primă obişnuită a reacţiei (v. Triciclenul, vol. II). S-a propus, de asemenea, apariţia unor epoxizi ca intermediari în transpoziţia pinacolică:



Deşi se formează epoxizi ca produşi de reacţie în unele transpoziţii pinacolice şi se ştie că epoxizii se transpun sub acţiunea acizilor la fel ca glicolii, este foarte probabil că epoxizii nu sînt intermediarii normali ai reacţiei. Benzpinacolul se transpune numai în parte prin intermediul unui epoxid în modul formulat mai sus, iar în parte prin mecanismul normal (Gebhart şi Adams, 1954). Este dealtfel improbabil să apară intermediari epoxidici în transpoziţii pinacolice avînd loc în soluţii apoase acide, fiindcă în aceste soluţii epoxizii nu sînt stabili.

Mecanismul ionic al transpoziţiilor 1,2. 1. După cum s-a mai spus, transpoziţiile moleculare au loc în cursul unor reacţii obişnuite: substituţii, eliminări sau adiţii. Rezultă de aici că trebuie să existe o corelaţie între mecanismele acestor reacţii „normale“ şi ale transpoziţiilor; este evident că acestea din urmă nu pot fi studiate independent. Este interesant (din punct de vedere istoric) faptul că prima încercare de a explica o reacţie organică printr-un mecanism ionic s-a produs cu ocazia studiului unei transpoziţii moleculare (transformarea clorhidratului de camfen în clorura de izobornil izomeră cu el; v. vol. II) (H. Meerwein, 1922).

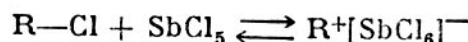
Mecanismul ionic, în forma lui iniţială, se sprijină pe cinetica reacţiei şi pe observaţia că viteza de reacţie variază cu natura dizolvantului, şi anume este mai mare în dizolvanţii cu putere mare de ionizare pentru electroliţii obişnuiţi; viteza de reacţie descreşte considerabil, cu natura dizolvanţilor, în ordinea următoare:



$$SO_2 > CH_3NO_2 > CH_3CN > C_6H_5NO_2 > C_6H_5OCH_3 > C_6H_6 > \text{eter de petrol}$$

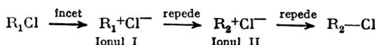
Succesiunea aceasta coincide cu aceea observată la ionizarea trifenilclormetanului (p. 394).

În dizolvanţi nepolari, izomerizarea compuşilor halogenaţi (în speţă a clorhidratului de camfen), extrem de lentă, este accelerată mult de compuşi halogenaţi anorganici, ca $HgCl_2$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ şi $SbCl_5$, cunoscuţi pentru tendinţa lor de a complexa ionul de clor, promovînd astfel ionizarea compusului organic:



$$R—Cl + SbCl_5 \rightleftarrows R^+[SbCl_6]^-$$

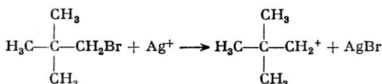
2. Din aceste observații s-a tras concluzia că reacția lentă, determinantă de viteză, este ionizarea compusului organic și că transpoziția are loc (cu viteză mare) în cationul format (H. Meerwein, 1922):

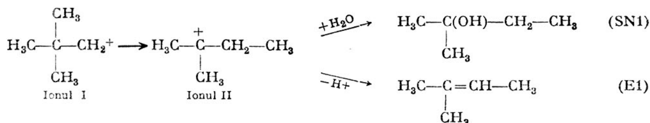


Cationul foarte reactiv, R_2^+, ce apare intermediar, se stabilizează fie prin combinare cu anionul inițial, așa cum s-a formulat mai sus (izomerizare), fie prin reacție cu dizolvantul (solvoliză cu transpoziție), fie prin eliminarea unui proton (eliminare cu transpoziție).

Schema aceasta, deși discutabilă în unele detalii, de ex. în privința existenței independente și consecutive a celor doi cationi intermediari, s-a dovedit a reprezenta corect, în linii largi, mersul unui mare număr de transpoziții moleculare.

3. Bromura de neopentil este o substanță foarte puțin reactivă. Bromul nu reacționează aproape deloc în condițiile obișnuite ale reacțiilor de substituție. El nu poate fi deslocuit decît sub acțiunea sărurilor de argint sau de mercur (catalizatori electrofili, p. 193), în soluție de etanol diluat. Se formează un alcool și o alchenă, ambii cu schelet transpus. S-a dedus de aici că prin formarea bromurii de argint ia naștere cationul de neopentil (I), care se transpune în cationul de *terț*-amil (II). Transpoziția constă în migrarea grupei metil, la atomul de carbon vecin, ***împreună cu cei doi electroni de legătură*** (F. C. Whitmore, 1932):



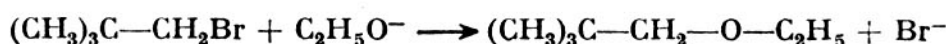


4. Într-o transpoziție moleculară de acest fel sînt deci două momente importante: *a.* formarea carbocationului[1] și *b.* transpoziția propriu-zisă în acest ion.

Cercetările cinetice, efectuate ulterior, au confirmat că se produc transpoziții numai în reacțiile cu mecanisme unimoleculare (SN1 și E1). Deși bromura de neopentil este foarte puțin reactivă în condițiile mecanismului SN2 (v. p. 432), aceste condiții au putut fi realizate (în soluție etanolică concentrată

[1] Reacțiile de acest fel pot fi numite *transpoziții 1,2 într-un sistem cationic* (sau într-un sistem sărac în electroni). Se mai cunosc: *transpoziții 1,2 în sisteme anionice* și *transpoziții radicalice* (p. 483). Transpozițiile în sisteme cationice sînt cu mult cele mai importante.

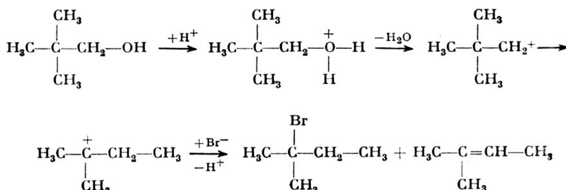
de etoxid de sodiu; timp lung). S-a găsit cinetică de ordinul II şi, ca unic produs de reacţie, eter netranspus (E. D. Hughes, 1946):



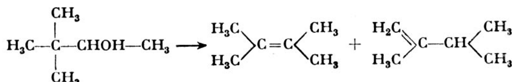
Formarea unui carbocation este o condiţie necesară dar nu suficientă pentru ca transpoziţia să aibă loc (condiţie mecanistică); migrarea se produce numai dacă ionul II este mai stabil decît ionul I, aşa încît energia liberă a sistemului să descrească (condiţie termodinamică). Dacă această condiţie nu este satisfăcută, are loc o simplă solvoliză SN1 sau o eliminare E1. Se ştie că stabilitatea carbocationilor creşte în ordinea (p. 397):

În cazul sistemului neopentilic transpoziţia este practic completă, ionul terţiar fiind mult mai stabil decît cel primar. În numeroase alte cazuri, în special atunci cînd are loc o transpoziţie de la un cation primar la unul secundar, se obţin produşi de reacţie provenind din ambii ioni.

Principalele tipuri de transpoziţii în sisteme cationice. 1. *Transpoziţia Wagner-Meerwein.* Observată întîi şi mult studiată la compuşi din clasa terpenilor (G. Wagner, 1899; v. vol. II), reacţia aceasta s-a dovedit de aplicaţie generală (H. Meerwein, 1910). Un exemplu simplu, solvoliza şi eliminarea unimoleculară, la bromura de neopentil a fost descris mai sus. O transpoziţie similară se produce la tratarea alcoolului neopentilic cu acid bromhidric uscat: produşii principali sînt transpuşi (dar se formează şi 5% bromură de neopentil):



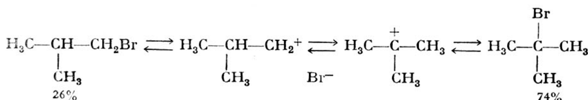
Eliminarea apei din alcooli, cu catalizatori acizi, este adesea însoţită de migrări de grupe alchil. Un asemenea caz se întîlneşte la *alcoolul pinacolic* (obţinut din pinacolonă, prin reducere) (N. D. Zelinski, 1901):



Produsul principal al reacţiei este tetrametiletena, alături de puţină metil-izopropil-etenă. În această reacţie, grupa metil migrează în sens invers ca în transpoziţia pinacolică (de aici numele de *transpoziţie retropinacolică*).

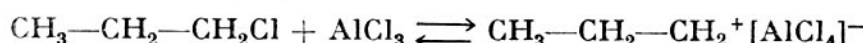
2. *Migrarea ionului de hidrură.* Întocmai ca o grupă alchil poate migra, într-un carbocation, un proton cu cei doi electroni de legătură (un ion de hidrură, H:⁻) (*transfer intramolecular de hidrură*; despre transferul intermolecular de hidrură v. p. 400).

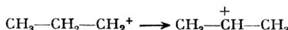
Un exemplu este izomerizarea termică a compuşilor halogenaţi. Prin încălzirea bromurii de izobutil, în tuburi închise, la cca. 200°, se formează un amestec de echilibru cu compoziţia de mai jos. La acelaşi amestec se ajunge dacă se porneşte de la bromura de *terţ*-butil (A. Eltekov, 1873; A. E. Favorski, 1907):



Reacţia aceasta este fără îndoială catalizată, fie de urmele de HBr formate prin descompunerea termică a bromurilor de alchil, fie de peretele tubului.

Izomerizarea halogenurilor de alchil are loc şi la temperatură mai joasă sub influenţa catalitică a halogenurilor de aluminiu. O asemenea transpoziţie are loc în cursul reacţiei de alchilare aromatică după Friedel-Crafts. Ionul *n*-propil, format din clorură de *n*-propil sub acţiunea clorurii de aluminiu, se izomerizează în ionul izopropil; ambii reacţionează apoi cu hidrocarbura aromatică:

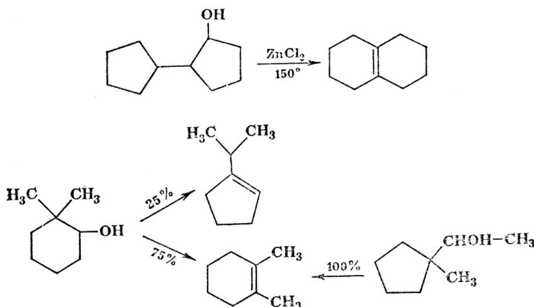




Cînd hidrocarbura aromatică este benzen, se obţine un amestec de 34% *n*-propilbenzen şi 66% izopropilbenzen; mesitilenul însă dă cca. 90% *n*-propil-mesitilen. Reacţionînd mai repede decît benzenul, mesitilenul captează cationul primar într-un stadiu mai puţin avansat al izomerizării (H. C. Brown; R. Roberts).

Transfer de ioni de hidrură se observă în multe reacţii de eliminare de apă din alcooli primari sau secundari (v. două exemple p. 248). Eliminările de

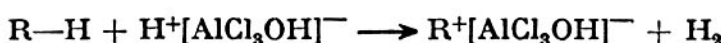
apă din următorii alcooli sînt însoţite de migrări 1,2 consecutive de grupe alchil (sau de catene ciclice) şi de ioni de hidrură:



3. *Transpoziţia alcanilor şi cicloalcanilor.* Sub influenţa clorurii sau bromurii de aluminiu, alcanii trec în izoalcani (de ex. n-hexanul în metilpentan; p. 228), iar cicloalcanii îşi modifică ciclul (ciclohexanul trece în metilciclopentan; p. 236). Reacţiile acestea sînt reversibile, ducînd la echilibre (Neniţescu şi I. Cantuniari, 1933). Analogia cu transpoziţiile Wagner-Meerwein, însoţite de transfer de hidrură, este evidentă. Mai greu de înţeles este formarea carbocationului în care are loc transpoziţia.

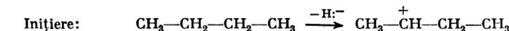
Un carbocation ia naştere formal dintr-un alcan prin expulzarea unui ion de hidrură. Halogenurile de aluminiu pure, uscate, nu pot extrage un ion de hidrură (nu catalizează izomerizarea); ele sînt active numai în prezenţa urmelor de apă sau de alchene şi hidracid. Alchenele se combină cu hidracidul dînd o halogenură de alchil, RX, care reacţionează cu halogenura de aluminiu, dînd complecşi de tipul $R^+[AlX_4]^-$ (p. 338). Cationii R^+ extrag ioni de hidrură din hidrocarburile saturate, în modul arătat înainte (p. 400), transformîndu-le în carbocationi.

Apa activează clorura de aluminiu în mod diferit (nefiind necesare alchene); se formează probabil un acid complex, tare, $H[AlCl_3OH]$, al cărui proton acţionează asupra hidrocarburii saturate, extrăgînd un ion de hidrură cu care formează o moleculă de hidrogen (Neniţescu şi M. Avram, 1955):

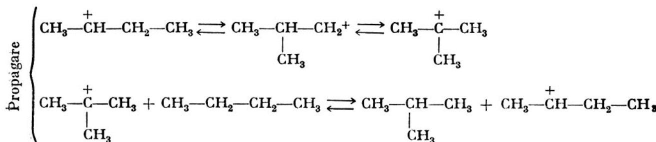


$$R{-}H + H^+[AlCl_3OH]^- \longrightarrow R^+[AlCl_3OH]^- + H_2$$

Carbocationul format pe una din aceste căi iniţiază o reacţie înlănţuită ionică, formulată aici pentru cazul izomerizării n-butanului:



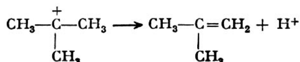
Iniţiere: $$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{-H:^-} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$



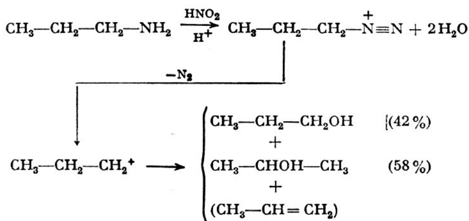
$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2^+ \rightleftarrows CH_3{-}\overset{+}{C}(CH_3){-}CH_3$$

$$CH_3{-}\overset{+}{C}(CH_3){-}CH_3 + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_3 + CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3$$

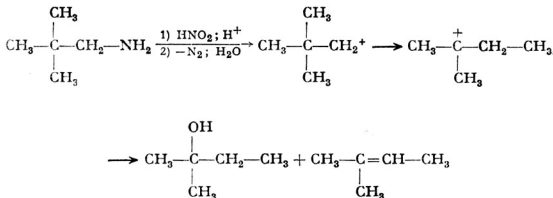
Întrerupere:



4. *Transpoziții în cursul desaminării aminelor primare.* În reacția aminelor primare cu acid azotos (efectuată în soluție apoasă sau acetică) apare ca intermediar un ion de diazoniu, extrem de nestabil, care elimină imediat azotul dînd un carbocation. Înainte ca acest ion să se stabilizeze prin reacție cu dizolvantul sau prin eliminare de protoni, are loc un transfer de hidrură, dar numai parțial:

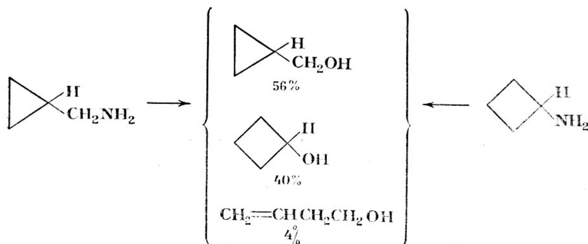


Cînd atomul de carbon vecin cu centrul cationic este cuaternar, migrează un alchil; prin desaminarea neopentilaminei se formează numai alcool amilic terțiar, alături de trimetiletenă:



Aplicată în seria cicloalcanilor, reacția aceasta duce la lărgiri și îngustări de cicluri (N. Demianov, 1903). Din ciclopropil-metilamină se formează ciclopropilmetanol, ciclobutanol, 3-butenol-1, în proporțiile indicate (după determinări moderne; J. D. Roberts, 1961). Pornind de la ciclobutilamină

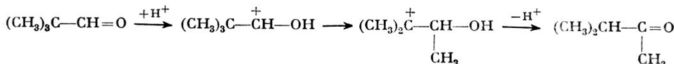
se obțin aceiași produși, în aceleași proporții (în limita erorilor experimentale, de cca. 10%):



Despre mecanismul acestei reacții v. p. 563.

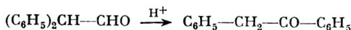
În mod similar se lărgesc și ciclurile mai mari. Metoda este folosită pentru obținerea de compuși cu cicluri de 7, 8 și 9 atomi de carbon, greu accesibili pe alte căi.

5. *Transpozițiile aldehidelor și cetonelor*. Aldehidele secundare și terțiare (nu cele primare) se transpun în cetone, sub influența acidului sulfuric conc. (S. și E. Danilov, 1926):



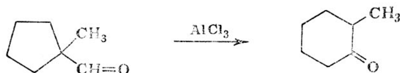
$$(CH_3)_3C{-}CH{=}O \xrightarrow{+H^+} (CH_3)_3C{-}\overset{+}{C}H{-}OH \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}{-}\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}{-}OH \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_2CH{-}\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}{=}O$$

Difenilacetaldehida trece, în mod similar, în desoxibenzoină:

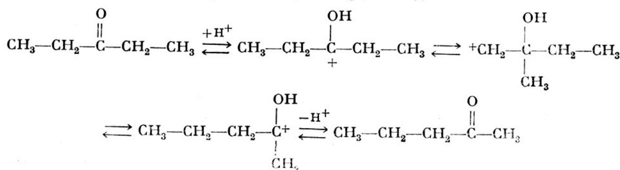


$$(C_6H_5)_2CH{-}CHO \xrightarrow{H^+} C_6H_5{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5$$

Aldehidele terțiare ciclice se transpun în cetone, sub acțiunea clorurii de aluminiu:



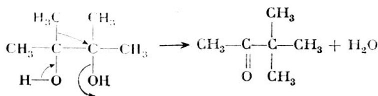
Chiar cetonele simple suferă transpoziții sub acțiunea acidului sulfuric concentrat sau a acidului percloric (A. Fry, 1958), de ex.:



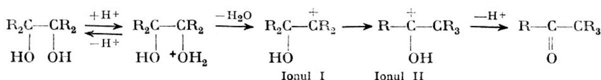
$$CH_3{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3 \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} CH_3{-}CH_2{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{+}{C}}{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows {}^{+}CH_2{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$$

$$\rightleftarrows CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C^+}} \overset{-H^+}{\rightleftarrows} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

6. *Transpoziţia pinacolică şi reacţii înrudite.* Transformarea tetrametiletilenglicolului sau *pinacolul*, într-o cetonă, *pinacolona*, sub acţiunea acizilor, este prima transpoziţie moleculară cunoscută (R. Fittig, 1860; A. M. Butlerov, 1873). Odată cu eliminarea unei molecule de apă migrează o grupă metil:

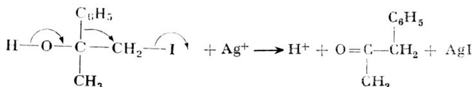


Reacţia aceasta a fost extinsă la numeroşi 1,2-glicoli alifatici, aromatici şi ciclici (v.p. 461). Conform mecanismului ionic discutat mai sus, reacţia decurge formal în patru etape consecutive:

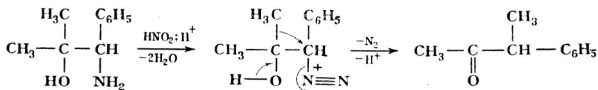


Prima etapă a procesului, formarea acidului conjugat al pinacolului prin fixarea unui proton la unul din hidroxili, este o reacţie protolitică rapidă şi reversibilă (despre reversibilitatea celorlalte reacţii elementare, v. mai departe). Etapa lentă, determinantă de viteză, este eliminarea moleculei de apă din acidul conjugat (ruperea unei covalenţe). Migrarea grupei alchil are loc în carbocationul format. Forţa motoare a reacţiei este, în mod evident, energia care se degajă la formarea dublei legături a carbonilului.

Înrudite cu transpoziţia pinacolică sînt transpoziţiile unor compuşi cu două grupe funcţionale diferite la atomi de carbon vecini. O asemenea reacţie este *transpoziţia halohidrinelor*, provocată de acţiunea ionilor de argint sau de mercur asupra β-clor- sau β-iod-alcoolilor terţiari (M. Tiffeneau, 1907):

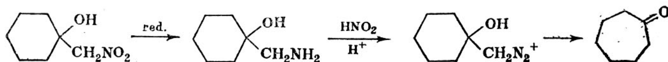


Desaminarea pinacolică a β-amino-alcoolilor terţiari are loc după aceeaşi schemă (A. McKenzie, 1923):



O variantă a acestei reacţii serveşte ca metodă preparativă pentru cetone din seria cicloalcanilor. Pentru obţinerea cicloheptanonei se porneşte de la

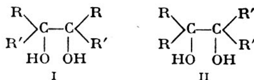
produsul de condensare al ciclohexanonei cu nitrometanul (p. 682) (Tiffeneau, Tschoubar, 1937):



7. *Transpoziţii 1,2 de la carbon la azot şi oxigen.* Reacţiile cunoscute sub numirile de *transpoziţia Beckmann a cetoximelor*, *degradarea Hofmann a amidelor*, *degradarea Curtius a acil-azidelor*, *degradarea Schmidt a acizilor carboxilici* etc. sînt transpoziţii 1,2 de la carbon la azot, iar transpoziţiile peroxizilor (p. 520 şi 674), între care se numără şi *reacţia Baeyer-Villiger de degradare a cetonelor*, sînt transpoziţii 1,2 de la carbon la oxigen, după cum se va arăta la locul cuvenit.

Aspecte mecanistice ale transpoziţiilor moleculare. Mecanismul ionic, după Meerwein-Whitmore, redă fără îndoială corect mersul transpoziţiilor moleculare cationice, dar numai în mod general. Studiul chimic, stereochimic şi cinetic al transpoziţiilor de diferite tipuri a mai dezvăluit o serie de aspecte noi ale acestor reacţii, ridicînd şi probleme în parte încă nerezolvate.

1. *Aptitudini de migrare.* La transpoziţia unui glicol simetric I, cele două grupe R şi R′, fiind diferite, migrează cu viteze diferite. Se obţine deci un amestec de două pinacolone, din proporţia cărora se poate calcula ceea ce s-a numit *aptitudinea de migrare* a grupei R faţă de R′.



S-a găsit astfel următoarea succesiune de viteze de migrare:

$$\text{arili} > \text{alchili} > \text{H}$$

iar printre arili şi alchili:

$$p\text{-}CH_3OC_6H_4 > p\text{-}CH_3C_6H_4 > C_6H_5 > p\text{-}ClC_6H_4$$

şi

$$(CH_3)_3C \gg CH_3CH_2 > CH_3$$

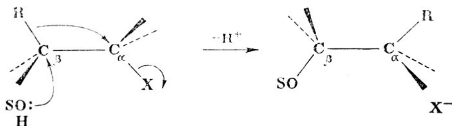
În cadrul acestor studii s-au atribuit radicalilor R valori numerice, exprimînd aptitudinile lor migratorii în raport, de ex., cu a grupei C_6H_5 luată ca unitate.

După cum se vede, aptitudinile de migrare cele mai mari le au grupele cu efecte $+I$ şi/sau $+E$ mari, adică grupele cu o densitate de electroni mare în legătura care le uneşte de restul moleculei. Această constatare coincide cu concepţia că R migrează împreună cu electronii de legătură.

Aptitudinea de migrare nu este însă o proprietate intrinsecă a grupelor R, aşa cum s-a crezut la început. Ea mai depinde de grupele R vecine (de efectele lor inductive şi conjugative), de configuraţia sterică a moleculei, de natura dizolvantului şi a acidului catalizator. La glicoli nesimetrici, ca de ex. II, cei doi hidroxili nefiind echivalenţi, se expulzează de preferinţă acela care dă naştere cationului mai stabil. Dacă de ex. se elimină OH de lîngă R, nu poate migra decît R′, chiar dacă, în alţi glicoli, R migrează mai repede. La desaminarea pinacolică şi la reacţia Wagner-Meerwein se constată alte aptitudini de migrare decît în transpoziţia glicolilor şi a alde-

hidelor. Din cauza aceasta, aptitudinile de migrare, indicate mai sus (şi mai ales valorile numerice care le corespund), nu au decît o semnificaţie calitativă generală.

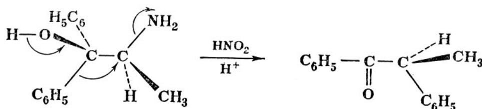
2. *Stereochimia transpoziţiilor 1,2. a.* O transpoziţie moleculară poate fi considerată ca o substituţie nucleofilă intramoleculară a grupei migratoare R, la atomul terminal al migrării, C_α (SOH = o moleculă de dizolvant):



Din încercările efectuate pînă în prezent cu substanţe optic active reiese că grupa migratoare R reţine configuraţia sterică primitivă, în timp ce atomul C_α (probabil şi C_β) şi-o inversează.

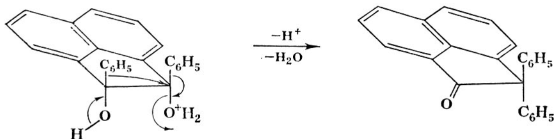
În cazul transpoziţiilor de la carbon la azot (transpoziţiile, respectiv degradările, Beckmann, Hofmann, Curtius şi Schmidt) este dovedit riguros că grupa migratoare R îşi menţine configuraţia. Este probabil că aceeaşi comportare o are grupa R şi în transpoziţiile Wagner-Meerwein şi pinacolice. Se deduce din aceste efecte stereochimice şi din cele descrise mai departe, că grupa R migrează *intramolecular*, fără a pierde nici un moment contactul cu C_α şi C_β.

Inversarea configuraţiei la C_α, într-o desaminare pinacolică de felul următor:



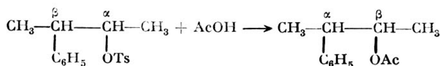
a fost demonstrată, determinîndu-se atît configuraţia materiei prime cît şi a produsului de reacţie, prin metode independente, cunoscute, ale stereochimiei (v. „Stereochimia II“, vol. II) (A. McKenzie, 1926; F. C. Whitmore, 1939).

b. Ambii izomeri, *cis* şi *trans*, ai difenil-acenaftendiolului suferă transpoziţie pinacolică la tratare cu acid sulfuric diluat. Izomerul *cis* reacţionează însă de şase ori mai repede decît izomerul *trans* şi s-a constatat că izomerul *trans* suferă izomerizare în *cis*, în cursul reacţiei (P. D. Bartlett, 1937):



Transpoziţia decurge cel mai uşor atunci cînd grupa migratoare R atacă tetraedrul atomului C_α, prin faţa opusă colţului de la care se desprinde grupa X („atac pe la spate“, ducînd la inversia configuraţiei la C_α, ca în mecanismul SN2; p. 189). Situaţia aceasta este realizată în condiţii optime, cînd *cele patru centre ale reacţiei*, R, C_β, C_α *şi* X *sînt situate în acelaşi plan (regula migrării trans)* (D.H.R. Barton, 1953). (Despre asemenea efecte de conformaţie în transpoziţiile moleculare, v. vol. II.)

3. *Ioni cu punte.* S-a observat, în cursul multor transpoziţii 1,2, că atomul iniţial şi atomul final al transpoziţiei, C_β şi C_α, păstrează configuraţia sterică neschimbată. Faptul acesta exclude, pe de o parte, formarea de carbocationi „deschişi“, cu structură plană (cum admite schema primitivă a transpoziţiei); pe de altă parte mecanismul trebuie să fie diferit de cel de mai sus, în care are loc inversie la C_α. O asemenea menţinere a configuraţiei iniţiale la C_α a fost observată, de ex., la solvoliza tosilatului[1] 3-fenil-2-butanolului în acid acetic:



3-Fenil-2-butanolul posedă 2 atomi asimetrici şi poate deci apărea în forma a patru enantiomeri, două forme *eritro* şi două forme *treo* (v. p. 31). Dacă se efectuează solvoliza separat, cu cîte unul din aceşti enantiomeri, se constată că tosilatul formei (—)-*treo* dă acetatul formei *treo* racemice (amestec de (+)-*treo* şi (—)-*treo* în părţi egale), în timp ce tosilatul formei (—)-*eritro* dă acetatul formei (—)-*eritro* optic active pure (cu aceeaşi configuraţie sterică ca a tosilatului iniţial) (D.J. Cram, 1949). Dacă ar avea loc o simplă substituţie SN2 a grupei tosil prin grupa acetat (reacţie care ar fi însoţită de inversia configuraţiei la C_α), produsul obţinut din tosilat *treo* ar trebui să conţină acetat *eritro* şi invers. Faptul că nu se observă asemenea treceri din seria *treo* în *eritro* şi invers se explică (după o propunere a lui C. L. Wilson, 1939) printr-un *efect de vecinătate*, adică prin participarea grupei fenil, în etapa de ionizare a reacţiei. Ionul pozitiv care ia astfel naştere (*ion cu punte* sau, în acest caz particular, *ion de fenoniu*; v. schema alăturată) este atacat de reactantul nucleofil (AcOH), cu egală probabilitate la C_α şi C_β, ceea ce duce la o deschidere a inelului. La formarea ionului cu punte se produce o inversie a configuraţiei la C_α, la deschiderea ionului cu punte se produce o nouă inversie a configuraţiei la C_α sau la C_β. În consecinţă, acetaţii rezultaţi au aceeaşi configuraţie ca tosilaţii din care provin. Ionul de fenoniu *eritro*, fiind asimetric, dă naştere unui acetat optic activ; ionul de fenoniu *treo*, avînd un plan de simetrie, dă un acetat racemic[2].

---

[1] Termenul *tosilat* este o prescurtare pentru *p*-toluensulfonat. Grupa tosil = Ts = $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_2$; grupa acetil = Ac = CH_3CO.

[2] Sînt posibile trei conformaţii intercalate ale diastereoizomerului *eritro* şi, de asemenea, alte trei ale formei *treo*. Motivele pentru care, în schema de la pagina 477, au fost alese cîte una din aceste conformaţii, vor fi discutate în alt loc (vol. II, „Stereochimia II“).

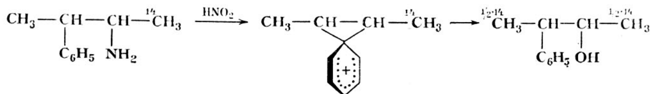
Solvoliza tosilaţilor 3-fenil-2-butanolilor diastereoizomeri

$-TsO^-$; $\frac{AcOH}{-H^+}$

Tosilat (+)–*eritro* → Ion de fenoniu–*trans* (asimetric) → Acetat (+)–*eritro* (identic cu)

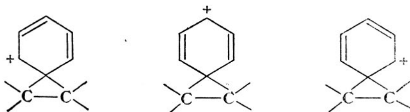
Tosilat (+)–*treo* → Ion de fenoniu–*cis* (cu plan de simetrie) → Acetat (+)–*treo* ; Acetat (–)–*treo*

Tot prin apariţia intermediară a unui ion de fenoniu simetric se explică repartizarea egală a mărcării izotopice la desaminarea 3-fenil-2-aminobutanului-1-^{14}C (Bonner şi Tanner, 1958):

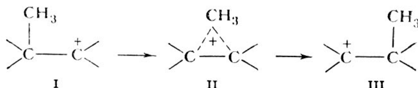


Ionii cu punte conţin un orbital molecular extins pe trei atomi, dar ocupat numai de doi electroni. (Orbitali similari apar în borani şi în dimerii trimetil- şi trietil-aluminiului.) Grupa fenil este legată printr-un atom hibridizat sp^3, o structură analoagă aceleia din intermediarii substituţiei aromatice electrofile (p. 336). Planul inelului benzenic este perpendicular pe planul ine-

lului ionului cu punte. Sarcina pozitivă este în mare măsură difuzată în inelul benzenic, ceea ce se poate formula și astfel:



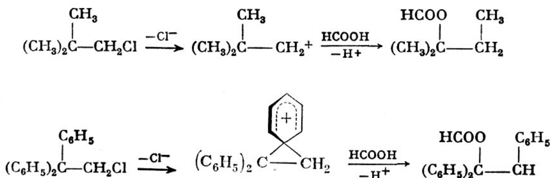
În afară de ioni de fenoniu au mai fost propuși pentru interpretarea mecanismului altor transpoziții (și al unor reacții fără transpoziție) ioni cu punți de CH_3, alți alchili și chiar H. În ionii cu punte de alchil, distribuția electronilor la atomul de carbon ar fi similară cu aceea din starea de tranziție a reacțiilor cu mecanism SN2. Într-adevăr, în cursul unei migrări pornind de la ionul I și ajungînd la III, grupa metil trebuie să treacă printr-o stare II (căci ea nu părăsește nici un moment contactul cu ceilalți atomi ai moleculei):



Problema este de a ști dacă II este o stare de tranziție sau un intermediar. Cu alte cuvinte se pune întrebarea dacă există doi ioni (I și III), sau dacă disocierea grupei X^- decurge concomitent cu formarea unui singur ion „neclasic" II.

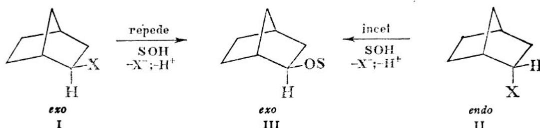
Trebuie încă semnalat faptul că în literatura recentă au fost descrise transpoziții care se explică mai bine prin ioni clasici decît prin ioni neclasici.

4. *Asistență anchimerică. Ioni neclasici. a.* În unele reacții în care eventualii ioni cu punte nu pot fi decelați printr-o metodă stereochimică ca cea de mai sus, prezența acestora poate fi dedusă din efecte de vecinătate cinetice. Astfel, solvoliza clorurii de trifeniletil (în acid formic umed, la 95°) decurge cu o viteză de cca. 60 000 ori mai mare decît solvoliza clorurii de neopentil, în aceleași condiții:



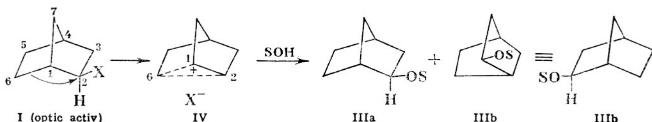
Această accelerare considerabilă a reacţiei este atribuită participării grupei fenil în etapa de ionizare, prin formarea unui ion cu punte. Fenomenul este numit *asistenţă anchimerică* (Winstein) sau *accelerare sinartetică* (Ingold).

b. La *derivaţii de norbornan* (p. 245), reacţiile de solvoliză de ex. de acetoliză, cu mecanism SN1, decurg pînă la de 300 ori mai repede cînd grupa X (= Cl sau p-$BrC_6H_4SO_3$) este în poziţia *exo* (I) decît atunci cînd este în *endo* (II). La unii derivaţi trimetilaţi ai norbornanului (clorurile de izobornil şi de bornil; vol II) raportul vitezelor *exo*/*endo* atinge, în anumite condiţii, 10^5 (Ingold; Winstein):



În ambele cazuri, produsul de reacţie este izomerul *exo* (III). Dacă se porneşte de la I optic activ se obţine III complet racemizat; produsul de reacţie mai păstrează însă 5—10% activitate optică cînd provine din II optic activ.

Se admite apariţia intermediară a unui ion cu punte sau *ion neclasic* IV, prin asistenţa anchimerică a atomului C_6 (aceasta explică viteza mărită a solvolizei izomerului *exo* (I) şi formarea unui produs de reacţie *exo*):



Ionul IV, fiind simetric, este optic inactiv. El este atacat de reactantul nucleofil SOH, cu egală probabilitate la C_2 şi la C_1, aceste poziţii fiind echivalente. Produşii de reacţie vor fi deci IIIa şi enantiomerul său IIIb în părţi egale (racemizare).

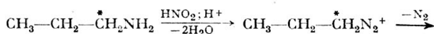
Izomerul *endo* (II), nefiind apt pentru asistenţă anchimerică prin atac pe la spate, formează un ion deschis sau clasic. Acesta se transformă însă în cea mai mare parte în ionul neclasic IV (mai stabil decît un ion clasic din cauza difuzării mai largi a sarcinii) şi reacţionează mai departe ca acesta. Într-o mică măsură (5—10%), ionul clasic provenit din II reacţionează însă direct cu SOH fără a-şi pierde configuraţia sterică şi dă *exo* (III) optic activ.

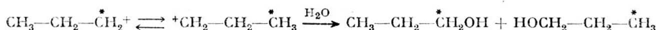
c. Revenire internă. S-a observat la acetoliza descrisă mai sus, a p-brombenzensulfonatului *exo* (I), că viteza cu care dispare activitatea optică este sensibil mai mare decît viteza solvolizei însăşi (măsurată prin titrarea acidului brombenzensulfonic, liberat progresiv în reacţie). Dacă se întrerupe reacţia înainte de sfîrşit, se găseşte esterul I în mare parte racemizat. Racemizarea, adică mutarea grupei de p-brombenzensulfonat de la C_2 la C_1, nu poate avea loc decît în ionul IV. Viteza racemizării este deci o măsură a ionizării. Recombinarea ionului de p-brombenzensulfonat (X) cu cationul IV (R) nu poate avea loc decît în perechea intimă de ioni iniţială (*revenire internă*, v. p. 193), căci, o dată solvatat, cationul reacţionează cu dizolvantul:

$$R{-}X \rightleftarrows R^+X^- \xrightarrow{SOH} R^+(SOH)X^- \longrightarrow R{-}OS + H^+ + X^-$$

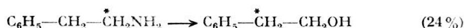
5. *Atomi marcaţi, în cercetarea transpoziţiilor moleculare.* Cercetarea mecanismului transpoziţiilor moleculare prin această metodă de investigaţie eficace a dus la unele rezultate noi, ce nu puteau fi obţinute pe alte căi.

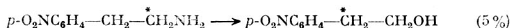
a. Migrări 1,3. În 1-propanolul obţinut (alături de 2-propanol, v. p. 471) prin desaminarea *n*-propilaminei, marcată cu ^{14}C, atomul marcat se regăseşte numai la C_1 şi la C_3, nu la C_2. Nu se produce deci o rearanjare a scheletului, cum se crezuse înainte, ci o migrare 1,3 a ionului de hidrură (O. A. Reutov, 1962) ($C^* = {}^{14}C$):





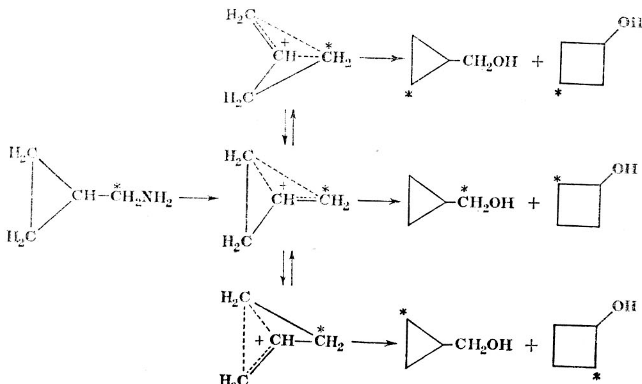
La desaminarea etilaminei marcată cu ^{14}C nu are loc o migrare de hidrură (sau aceasta nu depăşeşte 2%). În schimb, aril-etilaminele suferă o migrare parţială a arilului (J. D. Roberts, 1952):





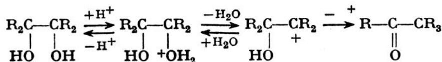
Se recunoaşte tendinţa de migrare mai pronunţată a grupelor mai respingătoare de electroni.

b. Ionul de biciclobutoniu. La desaminarea ciclopropil-metilaminei (p. 471) marcată cu ^{14}C la atomul de carbon de care este legată grupa NH_2 şi în reacţiile de solvoliză ale clor-derivatului corespunzător s-a arătat că are loc o redistribuire a marcării izotopice (J. D. Roberts, 1959). Această observaţie, ca şi viteza de solvoliză neaşteptat de mare pentru un derivat primar, au condus la formularea ca intermediari în reacţie a unor ioni cu punte (ioni de *biciclobutoniu*) în echilibru:

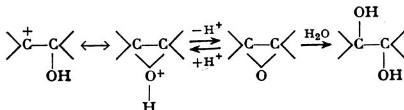


Din aceiaşi ioni de biciclobutoniu se formează şi compusul cu catenă deschisă (3-butenol-1, v. p. 472).

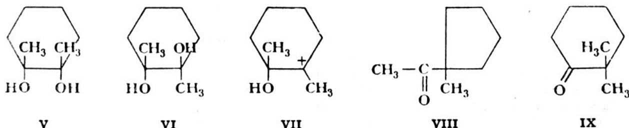
c. Reversibilitatea transpoziţiei pinacolice. Dacă se efectuează o transpoziţie pinacolică, catalizată de un acid, în apă îmbogăţită în $H_2{}^{18}O$ şi se întrerupe reacţia înainte de sfîrşit, pinacolul recuperat conţine mult ^{18}O. Rezultă de aici că în reacţie apare un intermediar care parţial se transformă în pinacolonă, iar parţial reacţionează cu dizolvantul regenerînd pinacolul. Acest intermediar poate fi un carbocation ($R = CH_3$) (C. A. Bunton, 1958):



Intermediarul ar putea fi însă şi un epoxid. Într-adevăr, carbocationul posedă în vecinătatea centrului cationic, deficient în electroni, o grupă cu electroni neparticipanţi şi nu este deci altceva decît acidul conjugat al unui epoxid:

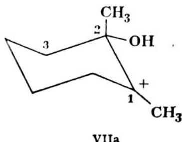


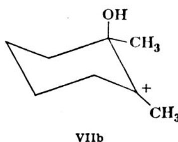
La benzpinacol transpoziţia decurge în parte printr-un epoxid (care a putut chiar fi izolat; v. mai sus). La transpoziţiile pinacolilor nearomatici, este foarte probabil că nu apar intermediari epoxidici. La această concluzie a condus studiul transpoziţiei celor doi izomeri *cis* şi *trans* ai 1,2-dimetilciclohexan-1,2-diolului (V şi VI), în apă cu un conţinut mărit de $H_2{}^{18}O$. Ambii izomeri dau aceiaşi produşi de reacţie, şi anume multă cetonă VIII şi puţină IX. Dacă se întrerupe reacţia înainte de sfîrşit, se constată că diolii recuperaţi conţin ^{18}O, deci intermediarul reacţionează în parte cu dizolvantul, iar în parte se transpune. Atît la transpoziţia diolului V cît şi la VI, diolul recuperat este un amestec de V şi VI, în aceeaşi proporţie (Bunton, 1963):



Faptul că V şi VI dau aceiaşi produşi de reacţie dovedeşte că ambele reacţii decurg prin acelaşi intermediar. Dacă acest intermediar ar fi 1,2-dimetil-1,2-epoxi-ciclohexanul, adiţia apei la acest compus ar da numai *trans*-diolul VI (verificat şi experimental). Intermediarul este deci, cu mare probabilitate, un carbocation clasic (VII).

Intermediarul VII poate avea fie conformaţia VIIa, fie VIIb. Ambele pot suferi îngustare de ciclu dînd VIII (prin migrarea legăturii 3—2 de la 2 la 1), dar numai în VIIa poate avea loc o migrare a metilului (de la 2 la 1) spre a da IX.

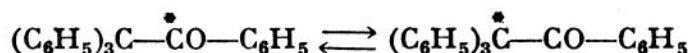




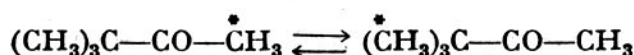
Faptul că se formează mai mult VIII decît IX dovedeşte că în echilibrul conformaţional predomină VIIb. Conformerul VIIb este mai stabil decît VIIa, fiindcă poziţia axială a grupei HO permite o participare a electronilor acestei grupe la centrul deficient în electroni, vecin.

Din toate aceste cazuri particulare se ajunge la concluzia că nu există un mecanism unic al transpoziţiei pinacolice. În unele reacţii de acest fel, diolii sînt în echilibru cu carbocationii corespunzători, care se transpun încet; în altele, transpoziţia are loc repede, îndată după ruperea covalenţei (după ionizare); în altele, în sfîrşit, ionizarea şi migrarea au loc simultan. Măsurătorile de viteze de reacţie singure nu sînt suficiente pentru a deosebi aceste mecanisme posibile.

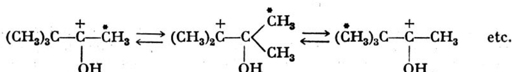
d. Redistribuirea marcării izotopice în pinacolone. Pinacolonele, tratate cu acizi tari în condiţii similare cu ale transpoziţiilor pinacolice, suferă izomerizări izotopice. La benzopinacolonă cei doi atomi alifatici (marcaţi cu ^{14}C) schimbă locul între ei:



La pinacolona marcată la metil are loc un schimb al poziţiilor grupelor metil, pînă la echilibrare (A. Fry, 1958):

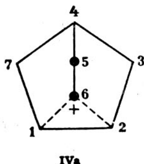


Reacţia aceasta, întocmai ca şi acelea descrise la pagina 472, se explică prin protonarea grupei carbonil şi migrarea grupelor alchil sau aril, în ionii formaţi:

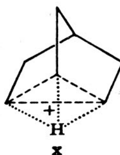


e. Redistribuirea marcării izotopice în cursul transpoziţiei Wagner-Meerwein. Ionii neclasici sînt, în unele cazuri, mai simetrici decît ionii clasici (v. un exemplu p. 479). De aceea, unele poziţii neechivalente în molecula iniţială devin echivalente în ionul neclasic. Marcarea izotopică a unei asemenea poziţii, în substanţa iniţială, va conduce la un produs de reacţie în care izotopul este redistribuit uniform între toate poziţiile echivalente posibile. Constatarea unei asemenea redistribuiri izotopice, în produsul unei reacţii, este o dovadă pentru apariţia intermediară a unui ion neclasic.

A fost supusă unei asemenea verificări acetoliza *p*-brombenzensulfonatului de *exo*-norbornil (formula I, p. 479), pentru interpretarea căreia s-a admis, după cum s-a arătat mai sus, apariţia intermediară a ionului neclasic IV. Din formula acestuia, sau mai bine din formula sa de proiecţie IVa, se vede că poziţia 1 este echivalentă cu 2 şi poziţia 3 cu 7. Pentru a verifica apariţia ionului IV, s-a pornit de la un produs iniţial *exo* (I), cu poziţiile 2, 3 marcate deopotrivă cu ^{14}C. Era de aşteptat ca în produsul de solvoliză (acetoliză) al acestui compus, izotopul să fie egal distribuit între poziţiile 1, 2, 3 şi 7. Experienţa confirmă această prevedere dar, afară de aceasta, se mai găseşte 15% din radioactivitatea iniţială în poziţiile 5 şi 6. Acest fapt nu se poate explica prin simpla apariţie a unui cation cu formula IV. Lucrurile se petrec ca şi cum în ionul IV s-ar produce un transfer de hidrură de la poziţia 6 la 2, în proporţie de 45% din reacţia totală. Cu alte cuvinte, poziţiile 1, 2 şi 6, pe de o parte, 3, 5 şi 7 pe de alta, îşi pierd individualitatea devenind parţial echivalente. S-a admis de aceea că 55% din reacţie decurge prin ionul IV, iar 45% prin ionul X. Acesta cuprinde un proton într-un orbital comun al poziţiilor 1, 2, 6 (J. D. Roberts, 1954):



IVa

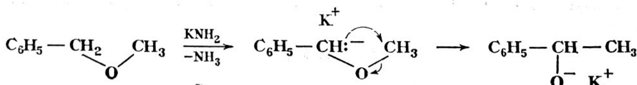


X

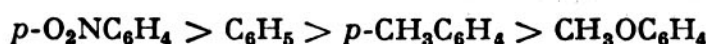
În ipoteza apariţiei unui ion neclasic X, transferul de hidrură ar avea loc chiar în etapa ionizării. Nu este însă exclus ca transferul de hidrură să aibă loc *după* ionizare, fie în ionul IV, fie în ioni clasici proveniţi din IV. Din cauza aceasta apariţia ionilor neclasici de tipul X nu poate fi considerată ca riguros dovedită.

Transpoziţii 1,2 în sisteme anionice. În timp ce transpoziţiile în sisteme cationice sînt catalizate, de obicei, de catalizatori acizi, transpoziţiile în sisteme anionice sînt catalizate de baze.

Transpoziţia Wittig (1942). Sub acţiunea fenil-litiului, sau a amidurii de potasiu în amoniac lichid, eterii benzilici se transformă în alcooli izomeri cu ei. Baza extrage un proton din poziţia cea mai reactivă (acidă) şi dă naştere unui anion; alchilul migrează fără electronii de legătură (păstrînd, atunci cînd este asimetric, în parte, configuraţia sa):

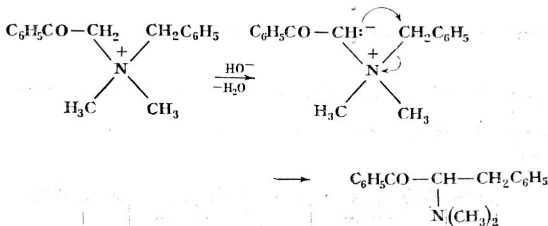


Aptitudinile de migrare ale diferiţilor arili variază invers ca la transpoziţia în sisteme cationice:



$$p\text{-}O_2NC_6H_4 > C_6H_5 > p\text{-}CH_3C_6H_4 > CH_3OC_6H_4$$

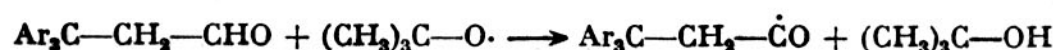
Un mecanism similar are *transpoziţia Stevens* (1928):

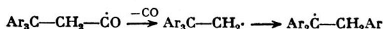


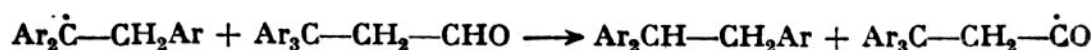
După cum se vede, intermediarul în transpoziţia Stevens nu este un anion simplu ci un amfion (o *ilidă*; v. acolo).

Transpoziţii 1,2 în sisteme radicalice. Migrări 1,2 homolitice intramoleculare au fost observate în radicali cu îngrămădire sterică mare la atomul iniţial al migrării. Asemenea radicali se obţin, de ex., din aldehide, prin lanţuri de reacţii iniţiate de radicali peroxidici (cum este $(CH_3)_3C-O\cdot$; v. p. 520). După cedarea unui atom de hidrogen, radicalul acil provenit din

aldehidă se decarbonilează şi dă un radical hidrocarbonat, care se transpune şi apoi iniţiază un lanţ de reacţii (D. Y. Curtin, 1952) ($Ar = C_6H_5$):

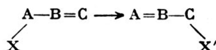






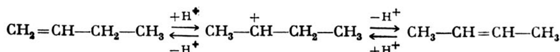
Numai grupele aril migrează în modul acesta, nu şi alchilii.

Transpoziţii în sisteme nesaturate. Substituţia la un atom vecin cu o dublă legătură poate duce la o migrare 1,3, însoţită de deplasarea dublei legături:



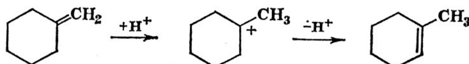
Atomii A, B şi C pot fi, în parte sau toţi trei, atomi de carbon sau de azot. Atomii A şi C pot fi atomi de oxigen sau sulf. Din această clasă de reacţii fac parte *prototropia* şi *transpoziţia alilică.*

Prototropia. Sub acţiunea acizilor tari, alchenele suferă o deplasare a dublei legături (A. M. Butlerov, 1877), pînă la stabilirea unui echilibru:

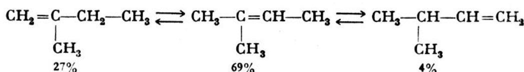


Despre condiţiile (energice) în care are loc această izomerizare a alchenelor v. pagina 249.

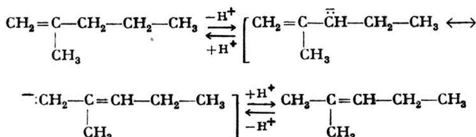
Metilenciclohexanul trece sub acţiunea acizilor diluaţi în metilciclohexenă-1:



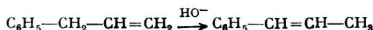
Oricare din următoarele trei izopentene, trecute peste un catalizator de oxid de aluminiu la 350°, se transformă în amestecul de echilibru:



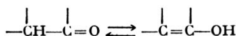
Migrarea dublei legături în alchene poate fi provocată şi de catalizatori bazici, însă numai de baze foarte tari (de ex. de *terţ*-butoxid de potasiu în soluţie de dimetilsulfoxid) care duc la un carbanion prin extragerea unui proton (A. Schriesheim, 1962):



Transpoziţia, cu acelaşi mecanism, a alilbenzenilor are loc chiar cu hidroxizi şi alcoxizi alcalini, carbanionul intermediar fiind mult mai stabil, din cauza conjugării cu fenilul:

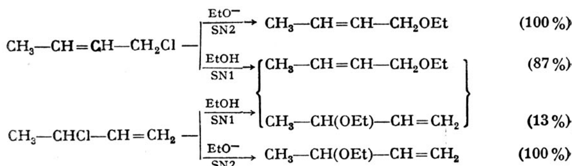


Printre reacţiile prototropice se numără *izomerizarea ceto-enolică*, o reacţie importantă care este, de asemenea, catalizată de acizi şi de baze (v. vol. II):

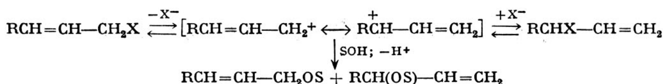


Trebuie să remarcăm că reacţiile din această clasă nu sînt transpoziţii *intra*moleculare, în adevăratul sens al cuvîntului, ci reacţii catalitice *inter*moleculare, avînd loc prin intermediul unui proton cedat sau acceptat de un catalizator acid sau bazic.

Transpoziţii alilice. Halogenurile de alil pot reacţiona, după cum s-a mai spus (p. 431), atît după mecanismul SN2 cît şi SN1. În primul caz, reacţiile decurg fără transpoziţie. Astfel 1-clorbutena-2 (clorura de crotil) şi 3-clorbutena-1 (clorura de α-metilalil) dau cu etoxid de sodiu în soluţie etanolică (condiţii favorabile mecanismului SN2), eterii respectivi netranspuşi. Cinetica reacţiei este de ordinul II. Plasaţi însă în condiţii favorabile mecanismului SN1 (soluţie de etanol neutră sau slab acidă; cinetică de ordinul I), cei doi compuşi halogenaţi dau naştere aceluiaşi amestec de eteri (E. D. Hughes, 1941):

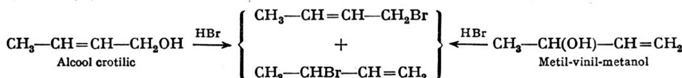


Reacțiile în care are loc o transpoziție alilică decurg, ca toate reacțiile cu mecanism SN1, prin intermediul unui carbocation. Acesta este însă un *carbocation mezomer* (conjugat), ce poate reacționa atît în poziția 1 cît și în 3 (C. Prévost și A. Kirrmann, 1927) (SOH = un dizolvant protic):



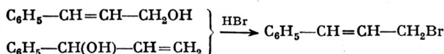
Mecanismul acesta dă socoteală, în linii largi, de faptele observate, după cum se vede din următoarele exemple.

Alcoolul crotilic și metil-vinil-metanolul, izomer cu el, reacționează cu acid bromhidric concentrat dînd același amestec de 1-brombutenă-2 (85%) și 3-brombutenă-1 (15%):

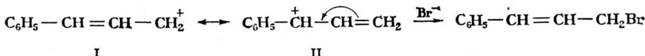


Cei doi compuși bromurați de mai sus sînt nestabili; fiecare din ei se transformă în amestecul de echilibru, cu compoziția indicată, după o conservare de cîteva zile la temperatura camerei sau cîteva minute la 100° (izomerizare alilică).

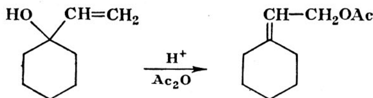
În reacția celor doi alcooli fenilalilici cu acidul bromhidric se obține unul singur din cei doi compuși halogenați posibili:



O explicație posibilă este următoarea: cationul intermediar, reprezentat prin structurile limită I și II, poate reacționa cu Br^- atît la grupa CH_2^+ marginală, cît și la grupa CH^+ secundară. Prima dintre aceste reacții este ireversibilă și duce la produsul de reacție formulat. Cea de-a doua fiind reversibilă, produsul de reacție disociază dînd cationul mezomer și Br^-, care se recombină. Cu timpul se obține numai compusul halogenat primar, mai stabil.

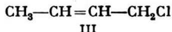
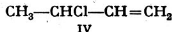


Importantă din punct de vedere practic, sintetic, este izomerizarea alcoolilor alilici, o reacție catalizată de acizi și, de obicei, efectuată în condiții în care alcoolii izomerizați sînt totodată esterificați, de ex. prin încălzire cu anhidridă acetică și acid tricloracetic (K. Dimroth, 1938):



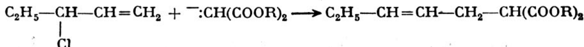
Despre interconvertirea reciprocă, prin încălzire cu apă la 200°, a doi alcooli naturali, din clasa terpenilor, linaloolul şi geraniolul, v. vol. II.

În transpoziţiile alilice, carbocationul mezomer intermediar este acelaşi, indiferent de la care din cei doi derivaţi alilici iniţiali se porneşte. Ar trebui ca raportul dintre cei doi produşi de reacţie să fie acelaşi, independent de materia primă. În realitate se observă deseori abateri. Astfel, la hidroliza compusului halogenat primar III (cu NaOH dil.; la 25°) se obţine alcoolul primar corespunzător în proporţie de 60 : 40 faţă de alcoolul secundar izomer. Compusul halogenat izomer IV dă, în aceleaşi condiţii, un amestec alcool primar : secundar 38 : 62.

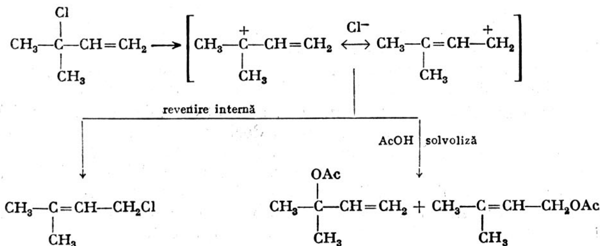
Aceste observaţii şi altele similare, care contrazic aparent teoria transpoziţiei alilice prin carbocationi mezomeri, se explică prin caracterul particular al substituţiilor nucleofile la compuşii alilici („cazuri de mijloc", v. p.430). Chiar în condiţii favorabile solvolizei SN1, clorura primară III reacţionează în parte şi după mecanismul SN2, în timp ce clorura secundară IV reacţionează numai sau predominant cu mecanism SN1. Aceasta explică pentru ce IV reacţionează, în asemenea condiţii, mai încet decît III, în timp ce halogenurile de alchili saturaţi secundari reacţionează în condiţii solvolitice mai repede decît izomerii primari.

***Mecanism SN2'.* S-a stabilit prin măsurători cinetice şi prin analiza produşilor, că unele substituţii nucleofile, însoţite de transpoziţie alilică, au cinetică de ordinul II. În reacţia 3-clorpentenei-1 cu ester malonic sodat, 23 % din produsul de reacţie este transpus. Mecanismul cel mai probabil este un atac nucleofil al anionului la atomul marginal al dublei legături ($R = C_2H_5$) (S. Winstein, 1949):**



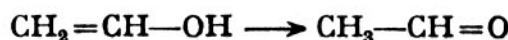
În mod similar reacţionează aminele secundare cu unele halogenuri de alil.

***Perechi de ioni în transpoziţia alilică.* Dacă se întrerupe o substituţie nucleofilă, însoţită de transpoziţie alilică, înainte de sfîrşit (de ex. după ce a reacţionat numai 35 % din substanţa iniţială), se constată că aceasta din urmă este complet transpusă. Singura explicaţie plauzibilă este că ionizarea şi disocierea sînt două etape distincte ale procesului: în prima etapă se formează o pereche de ioni nesolvataţi (pereche de ioni intimă); aceşti ioni se pot recombina, nu însă fără ca să se fi produs transpoziţia cationului (revenire internă cu transpoziţie); o parte din ioni se solvatează şi apoi reacţionează cu dizolvantul (S. Winstein, 1954) ($Ac = CH_3CO$):**



3. ENOLI

Alcoolul vinilic, cu formula celui mai simplu enol, nu poate exista în stare liberă. În acele reacţii în care ar trebui să se formeze, se obţine în locul său acetaldehidă:

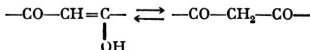


$$CH_2{=}CH{-}OH \longrightarrow CH_3{-}CH{=}O$$

Acetaldehida se formează din alcool vinilic prin migrarea unui atom de hidrogen şi deplasarea unei duble legături. Nici ceilalţi enoli simpli nu pot exista în stare liberă, fiindcă se transformă în aldehidele sau cetonele izomere.

Calculînd (cu ajutorul energiilor de legătură din tabela, p. 134) căldurile de formare din atomi ale alcoolului vinilic şi acetaldehidei, se constată că ultima este mai mare cu 15 kcal/mol. Aceasta explică stabilitatea aldehidei în raport cu enolul.

Cînd însă dubla legătură de care este fixată grupa hidroxil mai poartă anumite grupe de atomi, cum sînt grupa carbonil CO, carboxil COOH, nitro NO_2 etc., stabilitatea enolului creşte mult. În aceste cazuri se stabileşte între enol şi cetonă (sau aldehidă) un echilibru şi compusul respectiv este un amestec al ambelor forme:



$$-CO-CH{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}- \rightleftarrows -CO-CH_2-CO-$$

Izomerii care, în condiţii obişnuite, se găsesc în echilibru rapid unul cu altul se numesc *tautomeri*. Fenomenul tautomeriei se întîlneşte în clase de compuşi foarte diferiţi. Cel mai frecvent tip, în care se încadrează şi tautomeria ceto-enolică, este *tautomeria prototropică*. În acest caz, izomerii aflaţi în echilibru se deosebesc între ei prin locul unui atom de hidrogen şi al unei (sau mai multor) duble legături. De obicei într-unul dintre izomeri atomul de hidrogen este fixat la un heteroatom (O, N, S etc.), iar în celălalt, la carbon (v. exemple la p. 500).

Tautomerii, definiţi ca mai sus, sînt substanţe distincte, uneori izolabile în stare pură, de obicei uşor interconvertibile pînă la echilibru. În multe cazuri însă este cunoscut unul singur dintre tautomerii posibili. Nereuşita izolării ambilor tautomeri, în asemenea cazuri, nu este însă esenţială. Ea se poate datora vitezei foarte mari cu care cele două forme se transformă una în alta sau, pur şi simplu, unor dificultăţi experimentale încă neînvinse, care se opun izolării uneia dintre forme, existentă în cantitate foarte mică.

Dacă se înlocuieşte, într-un enol, atomul de hidrogen al grupei hidroxil, printr-o grupă alchil sau acil, rezultă derivaţi stabili, care nu se pot transforma spontan în aldehide sau cetone. Importanţă practică au eterii enolilor, cum este eterul etilic al alcoolului vinilic, $CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$, şi esterii, cum este acetatul de vinil, $CH_2{=}CHOOCCH_3$, a căror preparare a fost arătată la pagina 288. Am văzut că aceste substanţe au o dublă legătură reactivă, dotată cu o mare tendinţă spre polimerizare (p. 265).

4. FENOLI MONOHIDROXILICI

Fenolii sînt derivații hidroxilici ai hidrocarburilor aromatice. Ca și în clasa alcoolilor, se disting *fenoli monohidroxilici* și *polihidroxilici.*

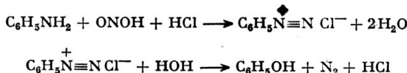
Metode de preparare. 1. Prin topirea acizilor sulfonici aromatici sau, mai exact, a sărurilor lor, cu hidroxid de sodiu sau de potasiu, se obțin fenoli (sub formă de fenoxizi), alături de sulfit de sodiu. Din sarea de sodiu a acidului benzensulfonic rezultă fenolul (A. Kekulé, 1867):

$$C_6H_5SO_3Na + NaOH \longrightarrow C_6H_5OH + Na_2SO_3$$

Metoda topirii alcaline se aplică, pe scară mare, în industrie. Temperatura la care se efectuează topirea alcalină variază între 250 și 350°, după natura substanței. Hidroxidul de potasiu dă randamente ceva mai mari, totuși în industrie se întrebuințează hidroxidul de sodiu, mai ieftin. În timpul topirii alcaline se produc, în proporție mică, și unele reacții secundare de oxidare. Așa de ex., în cazul fenolului se mai obțin și mici cantități de resorcină, sau *m*-dihidroxibenzen, și de floroglucină, sau 1,3,5-trihidroxibenzen. În aceste oxidări se introduc deci grupe hidroxil în poziția *meta* față de primul substituent.

Prin această metodă se prepară și *naftolii*, și anume din acidul α-naftalinsulfonic, α-naftolul, din acidul β-naftalinsulfonic, β-naftolul:

2. O altă metodă pentru prepararea fenolilor pornește de la aminele primare aromatice. Prin tratarea acestora, în soluție acidă, cu acid azotos, la 0°, se formează sărurile de diazoniu, care se hidrolizează cu degajare de azot, la fierberea soluției lor, trecînd în fenoli. Din anilină se obține fenol (P. Griess, 1866):



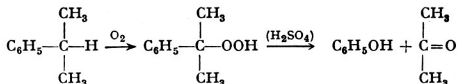
$$C_6H_5NH_2 + ONOH + HCl \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N\,Cl^- + 2H_2O$$

$$C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N\,Cl^- + HOH \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

Din α-naftilamină se prepară, în mod asemănător, α-naftol. Metoda are numeroase aplicații și servește și la prepararea de fenoli cu diferite grupe funcționale în moleculă.

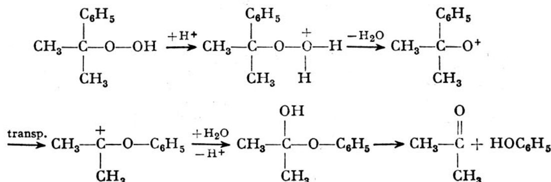
3. O metodă industrială importantă pornește de la izopropilbenzen (sau cumen, v. p. 343) care se transformă prin autoxidare cu oxigen, la 100°, fără

promotor, în hidroperoxid de cumen, iar acesta se descompune prin încălzire cu acid sulfuric diluat (H. Hock, 1944):



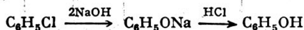
În cantitate echivalentă se formează acetonă, un alt produs industrial important.

Mecanismul reacţiei hidroperoxidului cu acidul este heterolitic:



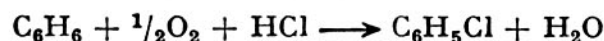
Procedeul acesta poate fi aplicat şi la prepararea altor fenoli.

4. Hidroliza clorbenzenului stă la baza unui procedeu industrial continuu, pentru obţinerea fenolului: se pompează clorbenzen, împreună cu o soluţie de hidroxid de sodiu de 7%, printr-un sistem de tuburi de oţel de 1,5 km lungime, încălzite la 300°, în care se atinge o presiune de 150—200 at şi un timp de contact de 20 min

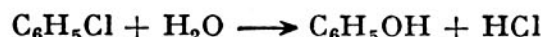


Ca produs secundar, în acest procedeu, se formează difeniloxid, $(C_6H_5)_2O$.

Un procedeu continuu pentru fabricarea fenolului (Uzinele Raschig, 1930) este interesant prin faptul că nu foloseşte nici o altă materie primă în afară de benzen, aer şi apă. În prima fază se clorurează benzenul, trimiţîndu-l în stare de vapori, împreună cu HCl şi aer, peste un catalizator de clorură cuprică, asemănător celui folosit în procedeul clasic de produs clor după Deacon:



În faza a doua se face hidroliza clorbenzenului, cu vapori de apă, peste un catalizator de oxid de aluminiu, la 425°:



Acidul clorhidric format se reintroduce în proces.

5. Izvoare importante pentru obţinerea *fenolului*, C_6H_5OH, şi a derivaţilor săi metilaţi, *o-*, *m-* şi *p-cresolii*, $C_6H_4(CH_3)OH$, sînt gudroanele cărbunilor de pămînt, gudroanele de cărbune brun şi, într-o măsură redusă, cele obţinute la distilarea lemnului. În gudroanele de temperatură înaltă se găsesc fenoli relativ puţini, însă printre ei predomină fenolul, mai preţios. În gudroanele de temperatură joasă, proporţia de fenoli este mai mare (20—50% în

unele fracţiuni), dar conţinutul în fenol este scăzut; în schimb se găsesc mulţi cresoli şi xilenoli (dimetil-fenoli).

Fenolii se izolează din fracţiunile de gudroane care-i conţin (v. p. 326) prin dizolvare în hidroxid de sodiu şi precipitare cu acizi. Diverşii fenoli se separă apoi prin distilare fracţionată.

Proprietăţi fizice. Fenolii monohidroxilici sînt substanţe solide, frumos cristalizate, cu miros intens şi caracteristic. Pot fi distilaţi la presiunea atmosferică. În apă sînt puţin solubili; în alcool şi eter se dizolvă uşor. Densitatea fenolilor este mai mare decît a apei.

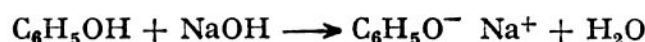
Proprietăţi chimice. 1. *Aciditatea fenolilor.* Fenolii, spre deosebire de alcooli, au caracterul unor acizi slabi. Astfel fenolul simplu (avînd constanta de ionizare $K = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$) este un acid mai slab decît acidul carbonic şi hidrogenul sulfurat, şi mult mai slab decît acizii organici carboxilici (v. p. 746), dar considerabil mai tare decît alcoolii monohidroxilici.

Tabela 33

Constante fizice ale fenolilor

		p. t.	p. f.
Fenol	C_6H_5OH	43°	183°
o-Cresol	$CH_3—C_6H_4—OH$	30	191
m-Cresol	—	4	203
p-Cresol	—	36	200
α-Naftol	$C_{10}H_7OH$	94	280
β-Naftol	—	122	286

Spre deosebire de alcooli, fenolii se dizolvă în hidroxizi alcalini în soluţie apoasă şi dau *fenoxizi*:

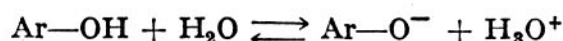


$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5O^- \ Na^+ + H_2O$$

Fiind sărurile unor acizi slabi cu baze tari, fenoxizii metalelor alcaline sînt parţial hidrolizaţi în soluţie apoasă. Din această cauză soluţiile fenoxizilor au reacţie bazică. Prin evaporarea acestor soluţii se obţin fenoxizii în stare uscată.

Din fenoxizi se pot pune în libertate fenolii, prin acidulare, chiar cu acizi slabi, cum este acidul carbonic (bioxidul de carbon). Cu ajutorul acestei reacţii se pot separa fenolii de acizii organici inferiori (formic, acetic) care nu sînt puşi în libertate de acidul carbonic.

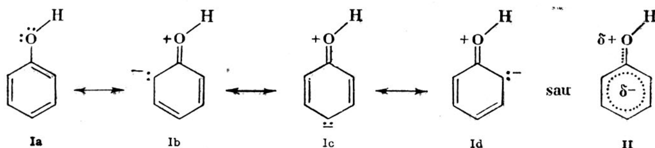
Faptul că fenolii sînt acizi mai tari decît alcoolii, adică faptul că echilibrul:



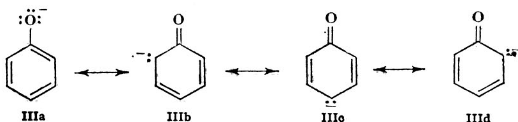
$$Ar—OH + H_2O \rightleftarrows Ar—O^- + H_3O^+$$

este deplasat mai spre dreapta la fenoli decît la alcooli, se datoreşte unor efecte de conjugare. Pe de o parte, în fenolul neionizat, electronii neparticipanţi ai oxigenului sînt conjugaţi cu elec-

tronii π ai nucleului aromatic. Prin această conjugare oxigenul se pozitivează și, prin urmare, se desparte mai ușor de protonul său. Aceasta se poate reprezenta, în modul cunoscut, prin formule ca Ia—d sau II:



Pe de altă parte, în ionul de fenoxid, rezultat din ionizarea grupei OH, se produce o conjugare asemănătoare aceleia din fenolul liber, dar mult mai avansată:



Datorită acestei difuzări a sarcinii ionice întregi în tot sistemul conjugat, sarcina este mai puțin localizată la oxigen, în comparație cu ionii alcoxid, R—O⁻. Prin aceasta tendința ionului de fenoxid de a se combina cu protonul este micșorată (ionul de fenoxid este o bază mai slabă decît un ion de alcoxid). Efectele de conjugare atît din fenolii nedisociați cît și din anionii de fenoxid acționează deci în același sens, favorizînd ionizarea.

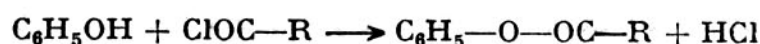
Datorită acestor efecte de conjugare, care conferă legăturii C—OH un oarecare caracter de dublă legătură, grupa OH din fenoli este mult mai greu de înlocuit, de ex. cu halogeni, decît în alcooli.

2. *Derivații grupei* OH. *Eterii fenolilor* se obțin prin tratarea fenoxizilor de metale alcaline, cu halogeno-alcani sau cu sulfați de alchil:

$$C_6H_5ONa + ICH_3 \longrightarrow C_6H_5—O—CH_3 + NaI$$

Grupa hidroxil a fenolilor cu nucleu benzenic nu se eterifică direct, prin încălzire cu alcooli în prezență de catalizatori acizi, cum se eterifică alcoolii. (Naftolii fac excepție, v. p. 352.)

Esterii fenolilor se obțin prin încălzirea fenolilor cu cloruri acide:

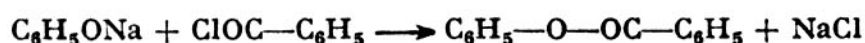


$$C_6H_5OH + ClOC—R \longrightarrow C_6H_5—O—OC—R + HCl$$

Prezența unei amine terțiare, cum este piridina, accelerează mult reacția care, în acest caz, are loc la temperatură joasă.

O altă metodă adeseori întrebuințată (metoda Schotten-Baumann) constă în tratarea unei soluții de fenol în hidroxid de sodiu (care conține

deci fenoxid de sodiu) cu clorura acidă. Din fenol şi clorură de benzoil se obţine benzoatul de fenil:

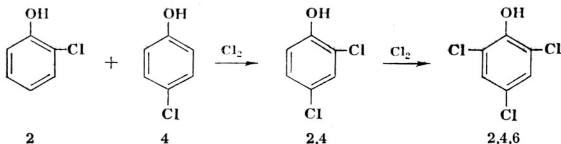


$$C_6H_5ONa + ClOC—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—O—OC—C_6H_5 + NaCl$$

Despre esterificarea directă a fenolilor, v. p. 795.

3. *Reacţii de substituţie la nucleu.* Au fost descrise mai sus o serie de reacţii ale grupei funcţionale OH. În clasa fenolilor sînt însă caracteristice şi reacţiile nucleului aromatic, în special reacţiile de substituţie. Acestea au loc mult mai uşor decît la hidrocarburile aromatice. Nitrarea fenolului se poate realiza cu acid azotic diluat, în timp ce la benzen este necesar un amestec de acid azotic şi acid sulfuric. Grupa OH este deci un substituent care activează nucleul în care se află. Noii substituenţi intră în poziţiile *orto* şi *para* faţă de hidroxilul fenolic.

Prin clorurarea fenolului se obţine un amestec de *orto*- şi *para*-clorfenol. Dacă se continuă clorurarea se formează 2,4-diclorfenol, iar clorurarea înaintată duce la 2,4,6-triclorfenol:



Şi ultimii doi atomi de hidrogen din nucleu pot fi înlocuiţi cu clor, dar numai în prezenţă de catalizatori de clorurare ($FeCl_3$, $AlCl_3$, v. p. 333). Bromurarea decurge în mod asemănător.

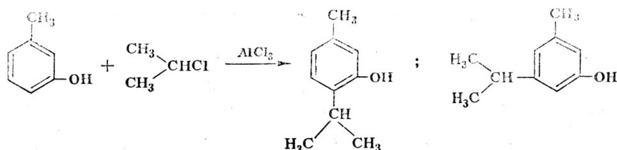
Ionul de fenoxid este mult mai reactiv decît fenolul neionizat. Prin adăugare de apă de brom într-o soluţie de fenoxid de sodiu, se precipită instantaneu, la rece, direct, 2,4,6-tribromfenolul, sub forma unui precipitat alb insolubil şi nu se obţin derivaţii mono- şi dihalogenaţi, ca din fenolul liber. Reacţia este cantitativă şi serveşte la dozarea fenolului.

Nitrarea fenolului duce la un amestec de *o*- şi *p*-nitrofenol, care trece, prin continuarea nitrării, în 2,4-dinitrofenol şi în 2,4,6-trinitrofenol sau acid picric. Nitrarea naftolilor nu se poate realiza direct, din cauza intervenţiei supărătoare a proprietăţilor oxidante ale acidului azotic.

Sulfonarea fenolului duce la un amestec de acizi *orto*- şi *para*-fenolsulfonici. Prin încălzirea îndelungată a acestui amestec are loc o transformare a derivatului *orto*- în cel *para*-substituit (v. explicaţia acestei transpoziţii, p. 531).

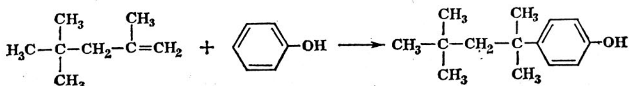
4. Fenolii pot fi *alchilaţi la nucleu prin reacţia Friedel-Crafts.* Structura produşilor obţinuţi depinde, în unele cazuri, de condiţiile de lucru. Aşa de ex., reacţia dintre *m*-cresol şi clorura de izopropil duce, la —10°, predo-

minant la *timol* (3-metil-6-izopropilfenol); la +30°, se formează mai ales *meta*-derivatul izomer:



Reacţia are loc mult mai uşor decît în cazul benzenului. Cu clorurile de *terţ*-butil şi *terţ*-amil, alchilarea fenolului are loc chiar fără catalizator, prin simplă încălzire la 60—100°.

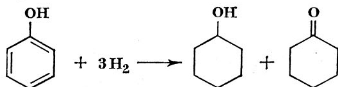
Nucleul fenolic poate fi alchilat, în mod asemănător, cu alcooli, mai ales secundari sau terţiari, sau cu alcool benzilic, precum şi cu alchene, în prezenţa acidului sulfuric, a fluorurii de bor sau a clorurii de aluminiu. Cu izobutenă, în prezenţa acidului sulfuric, se obţine *p-terţ*-butilfenolul, *p*-$(CH_3)_3C{-}C_6H_4OH$ şi 2,4,6-tri-*terţ*-butilfenolul. Ultimul serveşte ca antioxidant pentru benzina de cracare şi diferiţi monomeri vinilici. Prin alchilarea fenolului cu diizobutenă şi o urmă de acid sulfuric, la 120°, se obţine *p*-izooctilfenolul, care este utilizat ca materie primă pentru fabricarea detergenţilor neionici (p. 824):



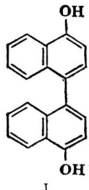
Dacă se efectuează reacţia aceasta la 140°, se obţine *p-terţ*-butilfenolul, molecula de diizobutenă depolimerizîndu-se la izobutenă.

Diferită prin mecanismul ei este reacţia de alchilare a fenolilor sub formă de fenoxizi cu halogenuri de alchil reactive, cum sînt halogenuri de alil, de benzil şi de *terţ*-butil, în dizolvanţi inerţi, de ex. în toluen la fierbere. Grupele alchil intră practic numai în poziţiile *orto* (L. Claisen, 1925).

5. *Hidrogenarea catalitică* a fenolilor se poate efectua fie prin metoda Sabatier-Senderens, în fază gazoasă, la cca. 180°, peste nichel, fie în fază lichidă, cu hidrogen sub presiune. Din fenol se obţine *ciclohexanol*, alături de ciclohexanonă:



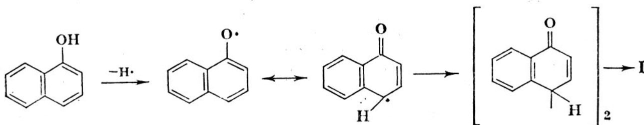
6. Fenolii dau cu clorură ferică (proaspăt dizolvată, nehidrolizată), în soluţie apoasă, o *reacţie de culoare*, datorită formării compusului $C_6H_5OFeCl_2$ sau, mai exact, a ionului colorat $C_6H_5OFe^{2+}$. Reacţia aceasta serveşte la recunoaşterea analitică, calitativă, a fenolilor: fenolul dă o coloraţie roşie-violetă, cresolii albastră, iar alţi fenoli verde.



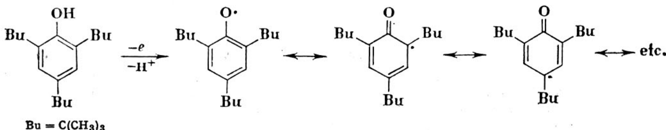
7. *Oxidarea fenolilor.* Fenolii sînt sensibili faţă de agenţii oxidanţi, care îi transformă de obicei într-un amestec complex din care nu se pot izola decît cu greu produşi definiţi.

Clorura ferică (şi alţi agenţi oxidanţi slabi) exercită asupra unora dintre fenoli o acţiune dehidrogenantă. Astfel, din α-naftol se obţine 4,4'-dihidroxi-1,1'-dinaftilul, cu formula alăturată (I). Din β-naftol se formează, în mod similar, 2,2'-dihidroxi-1,1'-dinaftilul (A. Dianin, 1873).

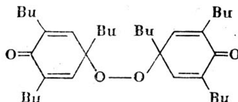
Oxidantul atacă, foarte probabil, atomul de hidrogen al grupei hidroxil, dînd un radical liber, care se dimerizează (R. Pummerer):



8. *Radicali liberi de echilibru cu centru radicalic la oxigen.* Pornindu-se de la constatarea că grupa *terţ*-butil, foarte voluminoasă, stabilizează radicalii liberi prin împiedicarea recombinării (p. 389), s-a obţinut un radical liber stabil, cu centru radicalic la oxigen, prin oxidarea 2,4,6-tri-*terţ*-butilfenolului, cu bioxid de plumb în eter sau cu o soluţie de fericianură de potasiu în apă (D. Cook şi R. C. Woodworth, 1953; E. Müller, 1956):



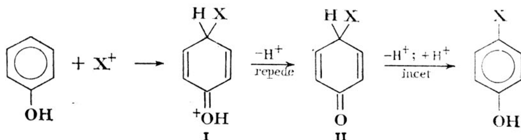
Radicalul liber tri-*terţ*-butilfenoxil obţinut, de culoare albastră, nu are tendinţă de a se dimeriza, dar reacţionează imediat cu oxigenul, dînd un peroxid galben cu structură chinoidă:



Prin măsurarea susceptibilităţii paramagnetice s-a arătat că radicalul liber există în soluţie ca monomer. În stare solidă se formează însă un dimer incolor, probabil o pereche de ioni rezultată din transferul unui electron între doi radicali.

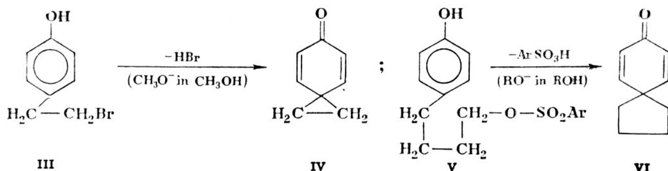
Mecanismul reacţiilor de substituţie ale fenolilor. Reactivitatea mult mărită a fenolului faţă de benzen, în reacţiile de substituţie, se datoreşte densităţii de electroni crescute în poziţiile *orto* şi *para*, din cauza conjugării cu electronii neparticipanţi de la oxigen. Această conjugare este mai avansată la ionul de fenoxid (v. mai sus).

Grupa HO mai contribuie însă şi în alt mod la uşurarea substituţiei, şi anume prin stabilizarea intermediarului substituţiei aromatice. Conform teoriei substituţiei aromatice (p. 336) se formează întîi I care însă pierde imediat un proton de la oxigen (poate chiar sincron cu adiţia reactantului electrofil X^+) dînd II. Din ionul de fenoxid se formează direct II (sau izomerul său cu X în *orto*). Intermediarul II, fiind o moleculă neutră, este mai stabil decît intermediarul ionic al substituţiei la benzen care, fiind un acid conjugat al unei hidrocarburi aromatice (un acid foarte tare), are tendinţa să elimine foarte uşor un proton:



Sînt diferite dovezi în sprijinul acestei interpretări. Astfel, la iodurarea 2,4,6-trideuterofenolului s-a măsurat o viteză de reacţie de patru ori mai mică decît la iodurarea fenolului simplu (E. Grovenstein, 1957). Acest efect izotopic arată că, la substituţia fenolului, contrar celor observate la substituţia benzenului, ruperea legăturii C—H are loc mai încet decît formarea legăturii C—X.

La solvoliza unor bromuri sau aril-sulfonaţi cu structură de tipul III, respectiv V, au fost izolaţi compuşii spiranici IV şi VI (S. Winstein, 1957):



Formarea acestor compuşi fusese prevăzută înainte ca ei să fie izolaţi, pe baza unor cercetări cinetice ale reacţiilor respective. Compusul IV este nestabil şi dă cu CH_3O^-, prin deschiderea inelului ciclopropanic, eterul corespunzător formulei III.

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Fenolul*, C_6H_5OH, (p.t. 43°, p.f. 183°), cel mai important reprezentant al clasei, este produs industrial în mare cantitate prin procedeele expuse mai sus.

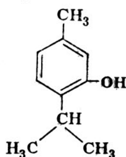
Fenolul formează cristale incolore, care la aer se colorează roşiatic prin oxidare. Fiind higroscopic se transformă, cu apa pe care o absoarbe din atmosferă, într-un lichid mai dens decît apa, care este o soluţie de apă în fenol. Acest lichid nu se amestecă cu apă puţină, dar se dizolvă în apă mai multă. Fenolul este solubil în alcool, glicerină, eter şi benzen, în orice proporţie.

Principalele utilizări industriale ale fenolului sînt: în industria răşinilor artificiale (bachelită), a coloranţilor şi a medicamentelor (acid salicilic). Introdus în organism este toxic; pe piele produce arsuri.

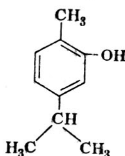
Metil-fenolii **(*o*-cresol, *m*-cresol, *p*-cresol) se obţin din gudroanele cărbunilor de pămînt sub forma unui amestec, *cresolul brut*, din care separarea *o*-cre-**

solului se realizează prin distilări repetate; separarea *m*-cresolului de *p*-cresol nu reuşeşte însă decît pe cale chimică. Cresolii servesc la fabricarea bachelitei şi ca antiseptici, de obicei sub formă de emulsie, cu o soluţie de săpun în apă (lysol, creolină). Cresolii au proprietăţi bactericide mai puternice decît fenolul. Acţiunea antiseptică creşte, la omologii fenolului, cu lungimea catenei laterale. Ea atinge un maxim la catenele *n*-pentil şi *n*-hexil (în diverse serii), apoi scade din nou la derivaţii cu catene laterale mai lungi.

Timolul, 3-metil-6-izopropilfenol (p.t. 52°, p.f. 232°), se găseşte, alături de cimen, în uleiul de „cimbru adevărat" sau lămîioară *(Thymus vulgaris)* şi în alte uleiuri eterice. Se prepară sintetic din *m*-cresol şi clorură de izopropil sau alcool izopropilic, în modul semnalat mai sus. Serveşte ca dezinfectant slab.



Timol



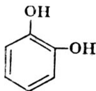
Carvacrol

Carvacrolul (p.t. 1°, p.f. 236°), izomer cu timolul, se găseşte în uleiul de chimion şi de cimbru de grădină *(Satureja hortensis)*.

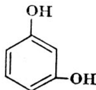
α-Naftolul şi mai ales β-naftolul sînt intermediari mult întrebuinţaţi în industria coloranţilor.

5. FENOLI POLIHIDROXILICI

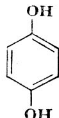
Fenolii di- şi trihidroxilici, derivînd de la benzen, sînt substanţe solide, frumos cristalizate, cu următoarele numiri şi puncte de topire:



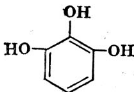
Pirocatechină
p.t. 104°



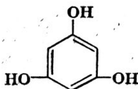
Resorcină
p.t. 114°



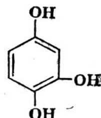
Hidrochinonă
p.t. 169°



Pirogalol
p.t. 132°



Floroglucină
p.t. 218°



Hidroxihidrochinonă
p.t. 140°

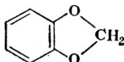
Fenolii polihidroxilici se obțin fie prin aplicarea metodelor generale descrise în capitolul precedent, fie prin unele metode speciale. Fenolii polihidroxilici nu se găsesc în stare liberă în natură; se întîlnesc însă, în regnul vegetal, numeroşi derivaţi ai lor, substituiţi în nucleu şi la grupele hidroxil (eteri).

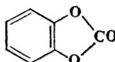
Fenolii polihidroxilici se pot distila, respectiv sublima. Sînt uşor solubili în apă şi alcooli, datorită grupelor hidroxil; sînt greu solubili în hidrocarburi.

Reacţiile fenolilor polihidroxilici se aseamănă cu ale fenolilor monohidroxilici; reactivitatea lor este însă mai mare. Toţi sînt uşor oxidabili, mai ales în mediu alcalin. Pe această proprietate se bazează întrebuinţarea unora dintre ei (pirocatechina, hidrochinona, pirogalolul) ca revelatori fotografici. Produşii de oxidare nu au putut fi identificaţi întotdeauna.

Pirocatechina se obţine din taninurile catechinice, prin distilare uscată. Se prepară sintetic din *o*-clorfenol sau din acidul fenol-*o*-sulfonic, prin topire alcalină. Se oxidează uşor, şi anume reduce soluţia amoniacală de argint, la rece, şi soluţia Fehling, la cald. Unele substanţe mult răspîndite în natură, cum este lignina, sînt derivaţi ai pirocatechinei.

O proprietate caracteristică a pirocatechinei şi, în general, a fenolilor *orto*-dihidroxilici este formarea de combinaţii ciclice prin participarea ambelor grupe hidroxil. Aşa de ex., prin tratare cu diiodmetan, CH_2I_2, în soluţie alcalină, se obţine un eter ciclic, eterul metilenic al pirocatechinei; cu fosgen, $COCl_2$, se realizează în mod asemănător o esterificare şi se obţine carbonatul pirocatechinei:



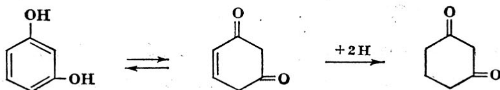


O formulă ciclică asemănătoare are şi fenoxidul de plumb, insolubil, al pirocatechinei, care serveşte la separarea acestei substanţe de alţi fenoli dihidroxilici. Pirocatechina măreşte conductibilitatea unei soluţii apoase de acid boric prin formarea unui acid complex (v. p. 461).

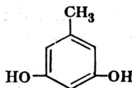
Resorcina se prepară prin topirea alcalină a acidului *m*-benzendisulfonic, obţinut direct prin sulfonarea benzenului (v. p. 529). Are acţiune reducătoare asupra soluţiei amoniacale de argint, însă numai la cald. Resorcina ia uşor parte la reacţii de substituţie. Pe asemenea reacţii se bazează intrebuinţarea ei ca materie primă în industria coloranţilor („Ftaleine").

În unele reacţii ale ei, resorcina se comportă ca şi cum ar avea o formulă tautomeră (formă cetonică), rezultată din migrarea a doi atomi de hidrogen şi transformarea a două grupe C—OH în C=O. Aşa de ex., resorcina se poate hidrogena uşor cu amalgam de sodiu (ca şi alte cetone 1,2-nesaturate, v. p. 725).

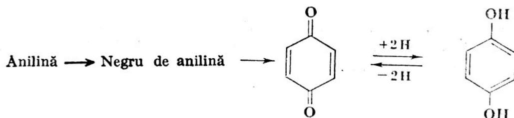
În această reacţie se adiţionează doi atomi de hidrogen şi se obţine dihidro-resorcina sau 1,3-ciclohexandiona:



Orcina, 5-metilresorcina, omologul metilic al resorcinei, se găseşte în lichenii din genurile *roccella* şi *lecanora*. Ea este substanţa de bază a doi coloranţi cunoscuţi din evul mediu, orseille şi turnesol.



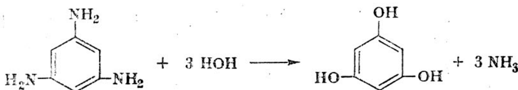
Hidrochinona se obţine prin reducerea chinonei care, la rîndul ei, se prepară din anilină, printr-o reacţie complicată de oxidare:



Prin dehidrogenare, cu agenţi oxidanţi slabi, hidrochinona trece uşor, reversibil, în chinonă. Această reacţie se produce şi la tratarea hidrochinonei cu clorură ferică: în loc de reacţia de culoare caracteristică, intensă, a fenolilor, apare culoarea galbenă a chinonei. Hidrochinona reduce soluţia amoniacală de săruri de argint, chiar la temperatura camerei.

Pirogalolul se formează la distilarea uscată (decarboxilare) a acidului galic (vol. II) şi a taninurilor derivînd de la acest acid. Este dintre toţi fenolii polihidroxilici cel mai uşor oxidabil. Soluţia sa alcalină absoarbe repede şi cantitativ oxigenul molecular şi serveşte pentru acest scop în analiza gazelor.

Floroglucina se prepară cel mai bine din 1,3,5-triaminobenzen, prin încălzire cu acid clorhidric:

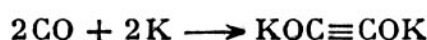


Această metodă de înlocuire a grupei NH_2 prin OH nu se poate aplica la monoaminele benzenului, cum este anilina. Ea dă însă rezultate bune la diamine (de ex. la *o*-fenilendiamină, care trece în pirocatechină) şi la triamine.

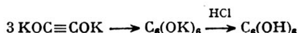
Hidroxihidrochinona se prepară din chinonă (v. vol. II).

Fenolii tetra- şi *pentahidroxilici* sînt cunoscuţi, dar lipsiţi de importanţă.

Hexahidroxibenzenul, $C_6(OH)_6$, se obţine, sub forma combinaţiei potasice, printr-o curioasă reacţie de polimerizare, la trecerea oxidului de carbon peste potasiu metalic încălzit. Se formează iniţial aşa-numitul potasiu-carbonil, în realitate acetilendiolat de potasiu, o pulbere galbenă explozivă, care poate fi obţinută şi din oxid de carbon şi potasiu dizolvat în amoniac lichid. Structura a fost determinată prin difracţia razelor X (Weiss şi Büchner, 1963):



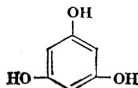
$$2CO + 2K \longrightarrow KOC{\equiv}COK$$



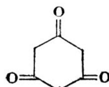
$$3\,KOC{\equiv}COK \longrightarrow C_6(OK)_6 \xrightarrow{HCl} C_6(OH)_6$$

Hexahidroxibenzenul se descompune pe la 200° fără a se topi. Se oxidează uşor în soluţie alcalină. Prin hidrogenare catalitică dă inozitol.

Tautomeria fenolilor. *a.* La floroglucină se observă, mai mult decît la resorcină, tendinţa de a forma derivaţi provenind de la o formă cetonică ipotetică, 1,3,5-ciclohexantriona.

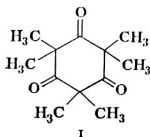


Formă fenolică

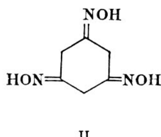


Formă cetonică

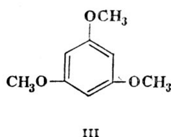
Aşa de ex., prin tratarea floroglucinei, în soluţie alcalină, cu iodură de metil, nu se obţine eterul metilic, ca la ceilalţi fenoli (v. p. 492), ci grupele metil se fixează pe rînd la atomii de carbon, pînă la metilare completă, obţinîndu-se un hexametil-derivat cu formula I. O altă reacţie, în care floroglucina se comportă ca o cetonă, este condensarea cu hidroxilamină, care este un reactiv caracteristic al cetonelor. Se obţine, în acest caz, trioxima ciclohexantrionei (II):



I



II

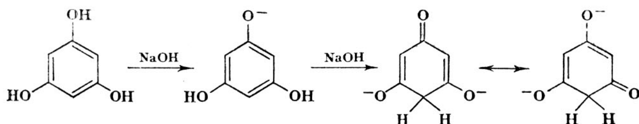


III

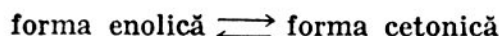
Se cunosc însă şi derivaţi ai formei fenolice a floroglucinei. Astfel, prin metilare cu diazometan se obţine un eter trimetilic (III), iar prin acetilare se formează esterul triacetic.

După cum se vede, floroglucina reacţionează în unele cazuri ca şi cum ar avea o formulă fenolică, în altele o formulă cetonică. Ea se comportă deci ca şi cînd ar fi formată dintr-un amestec de două forme tautomere (fenolică şi cetonică).

Prin măsurători de rezonanţă magnetică nucleară s-a stabilit că ionul de fenoxid obţinut din floroglucină şi un mol de hidroxid alcalin este aromatic, în timp ce adăugarea a doi moli de hidroxid duce la un ion cu structura unei dien-one (Highet şi Batterham, 1963):

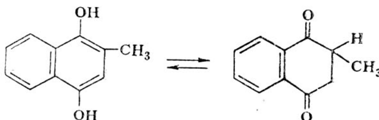


b. Prin studiul unor substanţe tautomere, în special al tautomerilor ceto-enolici (p. 488), s-a stabilit că între forma enolică şi forma cetonică (izolabile în anumite condiţii) se stabileşte un echilibru:



La floroglucină şi la ceilalţi fenoli derivînd de la benzen (fenoli mononucleari) nu s-a putut dovedi existenţa unei forme cetonice, în amestec cu o formă fenolică. Spectrul de absorbţie în ultraviolet al floroglucinei este aproape identic cu al eterului trimetilic (III), formulat mai sus, de unde rezultă că structura floroglucinei este cea care corespunde formulei fenolice. Nu este însă exclus ca floroglucina să conţină, în echilibru cu forma fenolică, cantităţi foarte mici din forma cetonică, nedecelabile prin metodele folosite pînă în prezent.

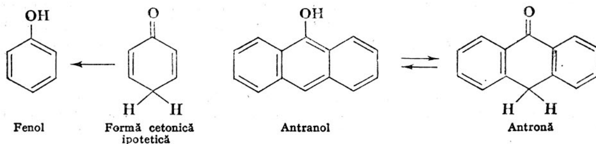
La unii fenoli dihidroxilici ai naftalinei au fost izolate asemenea forme cetonice. Astfel, 1,4-dihidroxinaftalina şi derivaţii ei se transformă, la topire, într-o formă cetonică, pînă la stabilirea unui echilibru (cu 17% formă cetonică, în cazul următor):



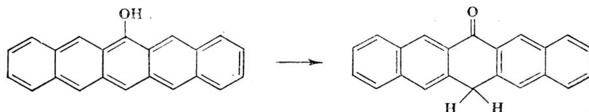
c. Tautomeria hidroxi-acenelor. La fenolii monohidroxilici ai benzenului nu se cunosc forme cetonice de tipul formulat mai jos. Formele fenolice sînt mult mai stabile decît formele cetonice, din cauza energiei de conjugare (aromatică) mult mai mare a celor dintîi. Chiar la un fenol trihidroxilic, cum este floroglucina, echilibrul este mult deplasat spre forma fenolică, aşa cum s-a arătat. Nici la naftolii monohidroxilici nu se pot izola forme cetonice, dar asemenea forme există la naftolii dihidroxilici.

Abia la hidroxiantraceni, forma fenolică, *antranolul*, este aprox. la fel de stabilă ca forma cetonică, *antrona:* în soluţie se stabileşte un echilibru între ambele forme. La antronă, suma

energiilor de conjugare ale celor două inele benzenice adevărate (stabilizate încă şi mai mult prin conjugare cu grupa CO) egalează sau chiar întrece puţin energia de conjugare a inelului antracenic:



Acest efect este mai pronunţat la hidroxitetracen (v. p. 365), unde forma cetonică nu arată decît o slabă tendinţă de a enoliza; la pentacen forma cetonică este singura existentă:

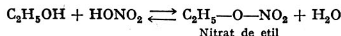


6. ESTERII ACIZILOR ANORGANICI OXIGENAŢI

Derivaţi funcţionali se numesc acele combinaţii care se formează prin eliminarea unei molecule de apă, între grupa funcţională a unei molecule organice şi o altă moleculă. Prin hidroliză, derivaţii funcţionali regenerează combinaţia primitivă.

Esterii sînt combinaţiile care iau naştere prin eliminarea unei molecule de apă între un alcool şi un acid. Potrivit acestei definiţii, combinaţiile care se obţin în reacţia dintre un alcool şi acid clorhidric, bromhidric sau iodhidric (p. 425) sînt esterii acestor acizi. În realitate, reacţiile compuşilor monohalogenaţi se aseamănă mult cu ale esterilor acizilor anorganici oxigenaţi. În capitolul de faţă vor fi trataţi numai aceştia din urmă. (Despre esterii acizilor organici, v. cap. „Derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici".)

Metode de preparare. 1. Metoda generală de preparare a esterilor este combinarea directă a alcoolilor cu acizi:

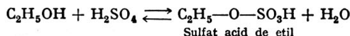


$$C_2H_5OH + HONO_2 \rightleftarrows \underset{\text{Nitrat de etil}}{C_2H_5{-}O{-}NO_2} + H_2O$$

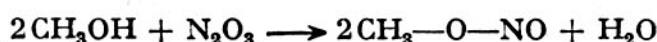
Reacţia este reversibilă şi, în consecinţă, randamentul nu este cantitativ decît dacă, printr-un mijloc oarecare, se strică echilibrul. Acest lucru se poate

atinge fie distilînd din amestec esterul, pe măsură ce se formează (dacă este destul de volatil), fie întrebuințînd una din componente în exces.

Acizii bibazici tratați cu alcooli dau esteri-acizi:

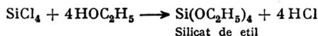


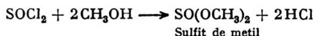
2. În locul acizilor se pot întrebuința anhidridele lor: din trioxid de azot și metanol se obține nitritul de metil; din trioxid de sulf și același alcool, sulfatul acid de metil:

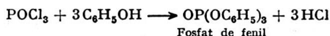


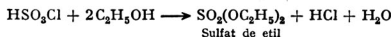
3. Prin adiția acizilor la dubla legătură alchenică se obțin esteri (v. p. 252 și 423).

4. Prin tratarea derivaților halogenați ai nemetalelor sau ai acizilor anorganici, cu alcooli, se formează esteri:









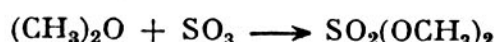
Proprietăți. 1. Esterii neutri ai acizilor anorganici sînt combinații neionice: solubilitatea lor în apă este foarte mică, iar soluțiile nu conduc curentul electric. Termenii inferiori ai seriei sînt, în majoritatea cazurilor, lichide distilabile fără descompunere. Punctul de fierbere al esterilor este mai scăzut decît al acizilor din care provin, iar la esterii acizilor monobazici, este mai scăzut și decît al alcoolilor.

2. Esterii-acizi proveniți din acizi bi- sau polibazici, cum este de ex. sulfatul acid de etil, $C_2H_5O—SO_2—OH$, sînt solubili în apă și nu se pot distila fără descompunere (p. 247). Ei formează săruri: $C_2H_5O—SO_2—ONa$.

3. O reacție generală a esterilor este hidroliza, inversa reacției de formare. Reacția aceasta se produce la încălzire cu apă și este catalizată de acizi și de baze:

4. În multe reacții, esterii acizilor anorganici se comportă în mod asemănător cu derivații monohalogenați. Vom da aici un singur exemplu, reacția sulfatului de metil cu cianură de potasiu, care duce la un nitril (v. p. 428):

Esterii acidului sulfuric. Sulfatul de metil se obţine cantitativ prin absorbţia eterului metilic în trioxid de sulf:



$$(CH_3)_2O + SO_3 \longrightarrow SO_2(OCH_3)_2$$

sau din metanol şi acid clorsulfonic. Această metodă din urmă se foloseşte şi pentru prepararea sulfatului de etil.

Sulfatul de metil, $SO_2(OCH_3)_2$, şi *sulfatul de etil*, $SO_2(OC_2H_5)_2$, sînt lichide distilabile, cu p.f. 189°, respectiv 202°. Servesc în mod curent ca agenţi de alchilare, în locul iodurilor de metil şi de etil, mai scumpe şi mai greu de manipulat din cauza volatilităţii lor. O reacţie caracteristică de alchilare este prepararea eterilor fenolilor (v. p. 507).

Sulfatul de metil este un toxic pulmonar puternic, cu atît mai de temut cu cît nu are miros caracteristic pronunţat.

Esterii acizi ai acidului sulfuric, aşa cum se obţin prin reacţia (reversibilă) directă dintre acid şi alcooli, nu se pot izola în stare liberă, pură, dar sărurile lor cu metalele alcaline sînt stabile. Comportarea lor a fost descrisă mai sus.

Sulfatul acid de octadecil, $C_{18}H_{37}O—SO_3H$, se obţine din alcool octadecilic (p. 444) şi acid clorsulfonic. Sarea lui de sodiu se utilizează ca detergent.

Sulfatul acid de fenil, $C_6H_5O—SO_3H$, se găseşte sub forma sării de potasiu în urină, organismul folosindu-se de ea pentru eliminarea fenolului (toxic) provenit din degradarea oxidativă a proteinelor sau introdus accidental.

Esterii acidului sulfuros. La trecerea unui curent de SO_2 prin soluţii alcoolice de metoxid sau etoxid de sodiu, se precipită sărurile de sodiu ale sulfiţilor de metil, CH_3OSO_2Na, respectiv de etil, $C_2H_5OSO_2Na$. Aceste săruri nestabile pierd uşor SO_2.

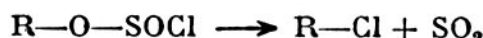
Clorura de tionil reacţionează cu alcoolii în trei moduri diferite, dînd fie clorosulfiţi, fie compuşi halogenaţi ai alchililor, fie sulfiţi dialchilici, după condiţiile de reacţie aplicate:

a. Prin reacţia dintre alcool şi clorură de tionil, în proporţie echimoleculară, *la rece*, se formează clorosulfiţi de alchil:

$$R—OH + SOCl_2 \longrightarrow R—O—SOCl + HCl$$

Clorosulfiţii de alchili inferiori sînt lichide care se descompun imediat cu apa, dînd alcoolul, SO_2 şi HCl.

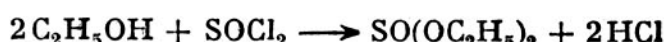
b. Încălziţi peste 100°, clorosulfiţii se descompun formînd halogenura de alchil respectivă:



$$R—O—SOCl \longrightarrow R—Cl + SO_2$$

Aceeaşi halogenură de alchil se obţine dacă se tratează alcoolul cu $SOCl_2$, *fără răcire specială* sau în prezenţă de piridină (v. p. 425).

c. Prin tratarea clorurii de tionil, la rece, cu un exces de alcool, se obţin sulfiţi de alchil:



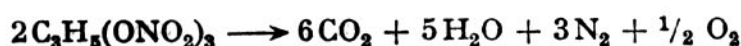
$$2\,C_2H_5OH + SOCl_2 \longrightarrow SO(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl$$

Sulfiţii de alchil sînt lichide distilabile, insolubile în apă, cu miros de mentă. Sînt buni agenţi de alchilare ai alcoolilor, fenolilor şi acizilor, în mediu nealcalin.

Esterii acidului azotic se prepară prin acțiunea directă a acidului azotic asupra alcoolilor, în modul arătat mai sus. Nitratul de metil, CH_3ONO_2, are p.f. 60°; nitratul de etil, p.f. 86°. Nitrații de alchil sînt lichide incolore care pot fi distilate fără descompunere, dar explodează cînd se supraîncălzesc vaporii lor, ceea ce se poate întîmpla la sfîrșitul distilării.

Tendința de a exploda este mai puternică la nitrații glicolilor și ai poliolilor. Cel mai cunoscut dintre acești compuși este *trinitratul glicerinei*, $CH_2ONO_2-CHONO_2-CH_2ONO_2$, numit impropriu *nitroglicerină*, care se prepară prin tratarea glicerinei, la 10°, cu un amestec de acid azotic și acid sulfuric.

Trinitratul de glicerină este un lichid care la rece se solidifică (p.t. 11°). Aprins, arde cu flacără liniștită; prin încălzire bruscă la o temperatură optimă sau prin lovire, uneori chiar sub influența unor impurități (praf), explodează puternic. Explozia se datorește unei oxidări intramoleculare a atomilor de carbon și de hidrogen pe socoteala oxigenului din grupele de acid azotic. Produșii acestei reacții sînt toți gazoși:



$$2C_3H_5(ONO_2)_3 \longrightarrow 6CO_2 + 5H_2O + 3N_2 + \frac{1}{2}O_2$$

În stare lichidă, nitroglicerina nu poate servi ca exploziv, fiind prea sensibilă la șoc. Prin îmbibare, după propunerea lui Nobel (1867), în kieselgur, se obține *dinamita*, care este rezistentă la lovire și nu explodează decît sub influența unei capse de fulminat de mercur. Tot dinamite se numesc și amestecurile de nitroglicerină cu nitrotoluen, nitrat de amoniu și alte ingrediente în diverse proporții, întrebuințate azi pe scară întinsă, în locul dinamitei originale. Un asemenea amestec este gelul obținut prin dizolvarea coloidă a cca. 10% nitroceluloză în nitroglicerină. Așa-numita nitroceluloză, la rîndul ei, este nitratul unui polihidroxi-derivat macromolecular, celuloza (vol. II). Nitratul pentaeritritolului, $C(CH_2OH)_4$, cu formula $C(CH_2ONO_2)_4$, servește ca exploziv, sub numele de „pentrită".

Esterii acidului azotos se formează, cu mare viteză de reacție, prin acțiunea acidului azotos sau a trioxidului de azot, asupra alcoolilor. Nitritul de metil este un gaz (p.f. —12°); nitritul de etil (p.f. +17°) și cel de izoamil (p.f. 96°) sînt lichide. Toți servesc ca agenți de „nitrozare", în reacții care urmăresc introducerea grupei nitrozo în combinații organice. Respirați în cantități mici produc o dilatare bruscă a vaselor sanguine (înroșirea feței). În cantități mari sînt toxici.

Esterii acidului fosforic. Acidul ortofosforic poate forma mono-, di- și triesteri. Unii dintre monoesteri sînt foarte răspîndiți în natură (de ex. monoesterul glicerinei, acidul glicerinfosforic, v. cap. „Grăsimi") sau joacă un mare rol în transformări biologice importante, cum sînt degradarea zaharurilor în organism și fermentația alcoolică (vol. II).

Dintre triesteri au însemnătate tehnică fosfatul de butil, $OP(OC_4H_9)_3$, fosfatul de fenil $OP(OC_6H_5)_3$, și mai ales fosfatul de *o*-cresil, $OP(OC_6H_4CH_3)_3$, care se obțin prin reacția dintre oxiclorură de fosfor și alcoolii sau fenolii respectivi. Servesc ca plastifianți, la fabricarea lacurilor și a maselor plastice,

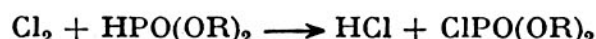
din rășini sintetice și din nitroceluloză. Se disting, între altele, prin rezistența lor mare la lumină, dar sînt toxici.

Pirofosfatul de tetraetil, $(C_2H_5O)_2OP—O—PO(OC_2H_5)_2$, preparat din oxiclorură de fosfor și alcool la 140° (produși secundari HCl și C_2H_5Cl) se utilizează sub numele de TEPP sau Bladan, ca insecticid pentru protecția plantelor, cu același efect ca nicotina. Este foarte toxic și pentru animalele cu sînge cald.

Înrudită cu acest compus este *octametiltetramida-pirofosforică*, $(R_2N)_2OP—O—PO(NR_2)_2$ (în care $R = CH_3$), precum și *octaetil*-tetramida analoagă care servesc de asemenea ca insecticide, sub numele de Pestox. Aceste așa-numite „insecticide sistemice" pătrund prin rădăcină și prin frunze în sucul plantei, care devine astfel toxic timp de cîteva săptămîni pentru insectele ce se hrănesc cu acest suc prin înțepare, cum sînt păduchii de pe pomii fructiferi, varză, sfeclă etc. (Planta este însă toxică și pentru om în acest interval de timp.)

Esterii acidului fosforos. Prin tratarea triclorurii de fosfor cu alcooli primari sau secundari, în prezența unei baze (dietilanilină), se obțin *trialchil-fosfiți*, $P(OR)_3$. Aceștia se hidrolizează ușor dînd *dialchil-fosfiți*, $P(OR)_2OH$. De aceea dialchil-fosfiții se obțin ușor din triclorură de fosfor și alcooli (fără bază).

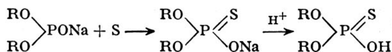
Dialchil-fosfiții nu sînt, în realitate, fosfiți, ci *fosfonați*, $HP(O)(OR)_2$, adică derivați ai fosforului pentavalent (v. reacțiile lor p. 624). Prin tratare cu clor, dialchil-fosfiții trec în *dialchil-clorofosfonați :*



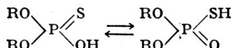
$$Cl_2 + HPO(OR)_2 \longrightarrow HCl + ClPO(OR)_2$$

Clorul din acești compuși poate fi înlocuit cu fluor, prin reacție cu fluorură de sodiu. *Fluoro-fosfonatul de diizopropil*, $FPO(OR)_2$ (în care $R = (CH_3)_2CH$), un lichid cu p.f. 73°/16 mm, este descris ca una dintre cele mai toxice substanțe cunoscute.

Prin tratarea dialchil-fosfiților cu sulf se obțin *acizi dialchil-tiofosforici*:



Acești compuși prezintă tautomerie (M. I. Kabacinic, 1957):



Un insecticid agricol mult utilizat sub numele de Paration, Tiofos sau E 605 este *esterul acidului tiofosforic*, $SP(OH)_3$, cu etanol și cu *p*-nitrofenol, $p\text{-}O_2NC_6H_4—O—P(S)(OC_2H_5)_2$ (Schrader).

Esterii acidului hipocloros se obțin din alcool, hidroxid de sodiu și clor, la rece. *Hipocloritul de metil*, CH_3OCl (p.f. 12°) și *hipocloritul de etil*, C_2H_5OCl (p.f. 36°), sînt lichide puternic mirositoare. Se descompun exploziv cînd sînt încălziți sau expuși la lumină, dînd HCl și o aldehidă sau o cetonă:

$$R_2CHOCl \longrightarrow R_2CO + HCl$$

Esterii acidului percloric se obțin din perclorat de argint și ioduri de alchil. Sînt lichide uleioase insolubile în apă, explodînd la încălzire sau lovire.

Esterii acidului silicic, $Si(OR)_4$, se obțin din tetraclorură de siliciu și alcool în modul arătat mai sus.

Silicatul de metil fierbe la 122°, iar silicatul de etil la 156°. Sînt lichide incolore, cu miros plăcut. Apa îi hidrolizează încet cu formare de alcool și acid silicic, care se deshidratează dînd SiO_2. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea silicatului de etil pentru fabricarea de

chituri rezistente, de miezuri pentru turnătorie şi pentru protejarea tencuielilor cu un strat de silice.

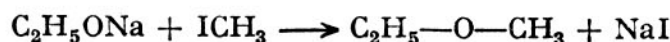
Esterii acidului boric se formează uşor prin încălzirea anhidridei borice, a clorurii de bor sau chiar a acidului boric (şi H_2SO_4) cu un alcool. Esterii borici ai alcoolilor inferiori sînt volatili şi ard cu flacără verde (recunoaşterea analitică a acidului boric). Cu apa se hidrolizează uşor. *Boratul de metil*, $B(OCH_3)_3$ şi *boratul de etil*, $B(OC_2H_5)_3$ sînt lichide cu p.f. 65°, respectiv 119°. Cu alcoolii formează complecşi, care sînt acizi mult mai tari decît acidul boric:

$$B(OC_2H_5)_3 + C_2H_5OH \longrightarrow [B(OC_2H_5)_4]H$$

7. ETERI

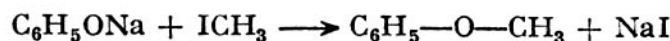
Eterii sînt derivaţi funcţionali ai compuşilor hidroxilici, care derivă formal din două molecule de alcool sau de fenol, prin eliminarea unei molecule de apă. Numele eterilor se formează adăugînd cuvîntul *eter* la numele radicalului, de ex. eter etilic pentru $(C_2H_5)_2O$, sau considerîndu-i ca oxizi ai radicalilor respectivi, de ex. $C_2H_5—O—CH_3$, metil-etil-oxid.

Metode de preparare. 1. Metoda generală de preparare, care poate servi şi pentru obţinerea eterilor micşti, cu radicali diferiţi, constă în tratarea alcoxizilor de sodiu sau potasiu cu compuşi halogenaţi (A. Williamson, 1850):



$$C_2H_5ONa + ICH_3 \longrightarrow C_2H_5—O—CH_3 + NaI$$

Metoda aceasta se aplică mai ales pentru a obţine eterii fenolilor, fiindcă este singura posibilă în acest domeniu. Din fenoxid de sodiu şi iodură de metil se obţine eterul metilic al fenolului sau *anisolul*:

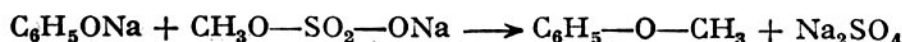


$$C_6H_5ONa + ICH_3 \longrightarrow C_6H_5—O—CH_3 + NaI$$

În mod asemănător, cu iodură de etil, se obţine eterul etilic al fenolului sau *fenetolul*, $C_6H_5—O—C_2H_5$.

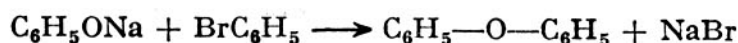
În locul iodurilor de alchil se întrebuinţează cu succes sulfaţii respectivi, tot atît de reactivi:

$$C_6H_5ONa + SO_2(OCH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5—O—CH_3 + CH_3O—SO_2—ONa$$



$$C_6H_5ONa + CH_3O—SO_2—ONa \longrightarrow C_6H_5—O—CH_3 + Na_2SO_4$$

Şi eterii pur aromatici se obţin prin această metodă, însă mai greu, din cauza reactivităţii reduse a atomului de halogen legat de un nucleu aromatic. *Difenil-eterul*, difenil-oxidul, se formează prin încălzirea fenoxidului de sodiu uscat, cu brombenzen, la 210°, în prezenţa prafului de cupru (v. şi p. 344), care catalizează reacţia (F. Ullmann, 1905):



$$C_6H_5ONa + BrC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—O—C_6H_5 + NaBr$$

2. Eterii se obțin și prin reacție directă între două molecule de alcool, cu catalizatori acizi:

$$R—OH + HO—R \longrightarrow R—O—R + H_2O$$

Reacția aceasta servește numai la prepararea eterilor simetrici, adică avînd ambii radicali identici. Ea nu poate fi aplicată la prepararea eterilor fenolilor, fiindcă în aceste combinații hidroxilul este prea strîns legat. Alcoolii cu hidroxil reactiv, cum sînt alcoolul benzilic, $C_6H_5CH_2OH$, și benzhidrolul, $(C_6H_5)_2CHOH$, se eterifică foarte ușor, primul prin încălzire cu un acid mineral diluat, cel de-al doilea chiar fără catalizator (aparent).

Metoda are importanță practică pentru prepararea eterilor alcoolilor inferiori, în special a *eterului etilic*. Această substanță se obține prin încălzirea unui amestec de alcool cu acid sulfuric (4 părți la 9), la cca. 135—140° și distilare. Se mai adaugă alcool pe măsură ce distilă eterul și apa formate.

După cum se vede, reactivii sînt aceiași ca la prepararea etenei (p. 247); raportul dintre ei este însă diferit și temperatura mai joasă.

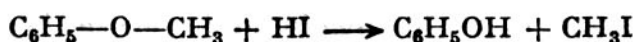
Reacția de eterificare directă se poate efectua și în cataliză heterogenă, trecînd vapori de alcool, pe la 200—300°, peste Al_2O_3, TiO_2, ThO_2, W_2O_5 sau alaun. Metoda dă rezultate bune mai ales la alcoolii care nu dau alchene prin deshidratare, cum este CH_3OH.

Proprietăți fizice. Eterii nu prezintă anomalii ale punctelor de fierbere, ca apa și alcoolii. Neconținînd hidroxili, moleculele lor nu sînt asociate prin legături de hidrogen. Așa se explică de ce eterii inferiori au puncte de fierbere mai scăzute decît alcoolii respectivi, deși greutatea lor moleculară este mai mare: *eterul metilic*, $CH_3—O—CH_3$, este un gaz cu p.f. —24°, față de alcoolul metilic, un lichid cu p.f. +65°; *eterul etilic*, $C_2H_5—O—C_2H_5$, are p.f. +35°, față de alcoolul etilic 78°; iar *anisolul*, $C_6H_5—O—CH_3$, 155° față de fenol, 183°.

Eterii au un miros plăcut, „eteric". Cu apa nu se amestecă în orice proporție, ca alcoolii, dar cei inferiori se dizolvă în cantități mari, de ex. eterul etilic, la temperatura camerei, cca. 10%. Eterii superiori sînt mai puțin solubili. Eterii se dizolvă însă în multe, și, la rîndul lor, dizolvă foarte multe substanțe organice. Densitatea lor este mai mică decît a apei.

Proprietăți chimice. 1. Eterii alcoolilor inferiori sînt stabili față de mai toți reactivii. Ei se hidrolizează foarte greu. Această inerție chimică este favorabilă întrebuințării lor ca dizolvanți în reacții chimice, căci nu iau parte la acele reacții.

Eterii nu pot fi hidrolizați de catalizatori bazici și se deosebesc prin aceasta de esteri. Numai hidracizii puternici, ca acizii bromhidric și iodhidric, îi scindează. Reacția nu este o hidroliză propriu-zisă, ci o acidoliză:

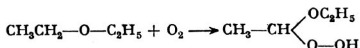


$$C_6H_5—O—CH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3I$$

În chimia analitică se utilizează această reacție pentru a determina grupa metoxil, OCH_3, sau etoxil OC_2H_5, în eterii fenolici (metoda Zeisel). Prin tratarea substanței cu acid iodhidric concentrat se degajă cantitativ iodmetan, respectiv iodetan, care se distilă și se dozează apoi cu azotat de argint.

Eterii aromatici de felul difenil-eterului, $(C_6H_5)_2O$, nu se pot scinda nici cu acid iodhidric.

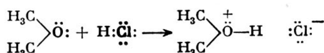
2. Eterii alifatici sînt autoxidabili. Eterul etilic conservat mai mult timp în contact cu aerul, mai ales la lumină, conține peroxizi ce pot da naștere la explozii în timpul distilării. În reacția de autoxidare se formează întîi un hidroperoxid:



care nu a putut fi izolat fiind instabil (dar a fost preparat sintetic) și care se transformă imediat, prin eliminarea unei molecule de etanol, într-un peroxid polimer, peroxidul de etiliden, $(-CH(CH_3)-O-O-)_n$, (în care n = 4—8) și în alți compuși oxigenați. Peroxidul polimer se prezintă ca un sirop, care explodează violent la atingere sau frecare (A. Rieche).

Eterul alcoolului izopropilic se autoxidează mai ușor decît eterul etilic, chiar la întuneric, dînd peroxidul de izopropiliden trimer, extrem de exploziv. Pentru îndepărtarea peroxizilor se spală eterul cu o soluție concentrată de sulfat feros și se conservă cîtva timp pe hidroxid de sodiu. Autoxidarea poate fi oprită cu mici cantități de inhibitori, de ex. de benzidină.

3. *Săruri de oxoniu.* Eterii se combină cu acizii tari, dînd săruri de oxoniu, analoage sărurilor de amoniu sau ionului de hidroniu (p. 202), de ex.:



Soluția de HCl în eter etilic conduce curentul electric (deși slab, din cauza constantei dielectrice mici a mediului). La amestecarea eterului etilic cu acid sulfuric conc. se degajă aproximativ aceeași cantitate de căldură ca la amestecarea apei cu acid sulfuric, căci se formează, în ambele reacții, aceleași legături (O—H). Măsurătorile crioscopice la soluțiile de eter etilic în acid sulfuric conc. dovedesc formarea unui compus definit (p. 211).

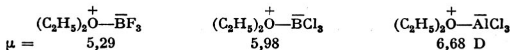
S-au izolat numeroase combinații cristalizate ale eterilor cu acizii. Toate au puncte de topire joase, de ex.: $(CH_3)_2O \cdot HCl$ p.t. —96° (p.f. —2°); $(CH_3)_2O \cdot HBr$ p.t. —22°; $(CH_3)_2O \cdot HI$ p.t. —15°; $(C_2H_5)_2O \cdot H_2SO_4$ p.t. —65°. La încălzire, aceste săruri de oxoniu disociază în eter și acid. Fenomenul este analog disocierii termice a sărurilor de amoniu, dar are loc la temperatură mai joasă, fiindcă eterii sînt baze mai slabe decît amoniacul și aminele. Din aceeași cauză, sărurile de oxoniu ale eterilor se hidrolizează ușor; la diluarea cu apă (sau gheață) a soluției de eter în acid sulfuric conc., eterul se separă ca strat insolubil.

Sărurile de oxoniu ale eterilor cu acizii joacă un rol important în reacţiile eterilor. Ruperea moleculelor eterilor cu acizii tari este fără îndoială o disociere a sării de oxoniu:

$$R_2O + HI \longrightarrow R_2\overset{+}{O}H\ I^- \longrightarrow ROH + RI$$

(v. reacţia analoagă a alcoolilor, cu acizii tari, p. 395).

Eterii formează complecşi stabili cu halogenurile, deficiente în electroni, ale elementelor din grupa III a sistemului periodic. Aceşti compuşi sînt remarcabili prin momente electrice mari:

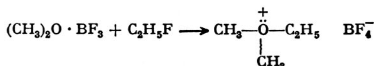


$$(C_2H_5)_2\overset{+}{O}-\overset{-}{B}F_3 \qquad (C_2H_5)_2\overset{+}{O}-\overset{-}{B}Cl_3 \qquad (C_2H_5)_2\overset{+}{O}-\overset{-}{Al}Cl_3$$

$$\mu = \quad 5{,}29 \qquad 5{,}98 \qquad 6{,}68\ D$$

Eteratul de fluorură de bor este un lichid unitar cu p.f. 126° la presiunea normală.

Săruri de trialchil-oxoniu se obţin, în stare cristalizată, de ex.: prin combinarea eteraţilor de fluorură de bor cu fluoruri de alchil, la temperatură joasă (H. Meerwein):



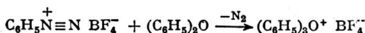
$$(CH_3)_2O \cdot BF_3 + C_2H_5F \longrightarrow CH_3-\overset{+}{\ddot{O}}(CH_3)-C_2H_5 \quad BF_4^-$$

precum şi din oxid de etilenă (sau epiclorhidrină) şi eteraţi de fluorură de bor.

Sărurile de trialchil-oxoniu se descompun la temperatura camerei; sînt cei mai puternici donori de carbocationi (agenţi de alchilare) cunoscuţi. În consecinţă, reacţionează puternic cu toţi reactanţii nucleofili, de ex.:

$$(CH_3)_3O^+ + 2H_2O \longrightarrow CH_3OH + H_3O^+ + (CH_3)_2O$$

Săruri de trifenil-oxoniu se obţin din fluoroboratul de benzendiazoniu şi eter fenilic (A. N. Nesmeianov):



$$C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N\ BF_4^- + (C_6H_5)_2O \xrightarrow{-N_2} (C_6H_5)_3O^+\ BF_4^-$$

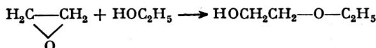
Prin schimb de anioni se obţin şi alte săruri ale aceluiaşi cation de trifenil-oxoniu. Acestea sînt combinaţii cristalizate, care se descompun pe la 200° şi sînt puternici agenţi de fenilare.

4. Eterii formează combinaţii cristalizate, stabile numai în stare solidă (eteraţi), cu numeroase săruri anorganice, cum sînt de ex. halogenurile de magneziu.

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Eterul etilic*, $(C_2H_5)_2O$, (p.f. 34,6°) a fost obţinut prima oară de Valerius Cordus, la 1540, prin metoda descrisă mai sus, care serveşte şi astăzi la fabricarea sa şi de la care se trage şi numele mai vechi de „eter sulfuric". Eterul perfect uscat, numit eter absolut, se obţine prin conservare peste sodiu metalic. Eterul etilic este unul dintre

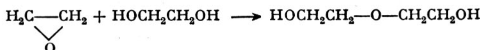
dizolvanții cei mai întrebuințați în laborator și servește și în industrie, în fabricarea pulberii fără fum. În medicină, eterul se întrebuințează ca narcotic.

Monoeterii glicolului se prepară prin reacția dintre oxidul de etilenă și alcooli:

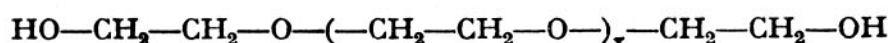


Eterul monoetilic al glicolului, numit *celosolv*, este un lichid, cu p.f. 129°, miscibil în orice proporție atît cu apa cît și cu alcoolul și eterul. Înlocuind, în reacția de mai sus, alcoolul etilic prin alcool metilic sau butilic, se obține monometil- respectiv monobutil-eterul glicolului. Acești compuși sînt excelenți dizolvanți pentru lacuri de nitroceluloză și alte produse industriale.

La prepararea glicolului prin reacția dintre etilenclorhidrină sau etilenoxid și apă (p. 456) se obține ca produs secundar un eter al glicolului, *diglicolul* (sau dietilenglicolul), provenit din reacția unei molecule de etilenoxid cu una de glicol:

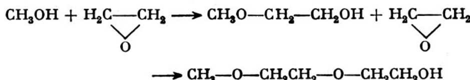


În condiții de reacție puțin deosebite, se pot condensa mai multe molecule de oxid de etilenă și se obține un produs macromolecular, *polietilenglicolul*:



Compusul are consistența unei ceri și o greutate moleculară care ajunge pînă la 150 000.

Monoeterii cu alcooli monohidroxilici ai acestor eteri ai glicolului se obțin, ca și eterii glicolului de tipul celosolvului, dintr-un alcool și oxid de etilenă, întrebuințînd însă o cantitate corespunzătoare, mai mare, de oxid de etilenă:



$$\longrightarrow CH_3{-}O{-}CH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2OH$$

Monoeterii diglicolului servesc ca dizolvanți, sub numele de *carbitoli* (metil-, etil-, butil-carbitoli).

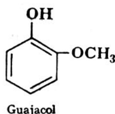
Pornind de la alcooli monohidroxilici superiori, cum este alcoolul octadecilic, sau de la fenoli, în special fenoli substituiți în nucleu cu o catenă alifatică lungă, se obțin alcooli-eteri de tipul $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2OH$, respectiv $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2OH$, care se folosesc ca emulgatori și agenți auxiliari în industria textilă, sub numele de *emulfori* (v. p. 824).

Eterul metilic al fenolului, *anisolul*, $C_6H_5{-}O{-}CH_3$, (p.f. 155°) se prepară sintetic prin metoda arătată (p. 507); la fel omologul superior, *fenetolul*, $C_6H_5{-}O{-}C_2H_5$ (p.f. 172°). Ambii acești eteri sînt lichide cu miros plăcut. Importanță în parfumerie au: eterul monometilic al β-naftolului, *nerolina*, $C_{10}H_7{-}O{-}CH_3$ (p.t. 72°; p.f. 274°), cu miros de flori de portocal și eterul etilic al aceluiași naftol, *nerolina nouă* (p.t. 37°; p.f. 275°), cu miros de flori de salcîm.

Eterii fenolilor cu molecule mai complicate, în special aceia care conțin grupa metoxil, OCH_3, se întîlnesc des în natură. O substanță foarte răspîndită,

cu structură macromoleculară complicată, conţinînd grupe metoxil, este *lignina*, după celuloză cea mai importantă componentă a lemnului (vol. II). Unii dintre fenolii şi eterii fenolici, ce se găsesc în gudroanele de la distilarea uscată a lemnului, provin din lignină.

Gudroanele de la distilarea lemnului (v. p. 451), în special a lemnului de fag, nu conţin componente uşoare (cu p.f. sub 180°). Ele se compun din cresoli, xilenoli, din eteri metilici ai fenolilor polihidroxilici, din componente nedefinite, cu puncte de fierbere mai ridicate, şi dintr-un reziduu nedistilabil (smoală). Prin distilarea gudroanelor se obţin uleiuri grele, care servesc la îmbibarea lemnului (traverse de cale ferată) pentru a-l feri de putrezire. Din aceste distilate se prepară, prin extragere cu hidroxid de sodiu, precipitare cu acizi şi distilare, *creozotul*, un ulei fenolic, fierbînd între 200 şi 220°, cu miros puternic de fum. Componentele principale ale creozotului sînt: eterul monometilic al pirocatechinei sau *guajacolul* şi *creosolul*.



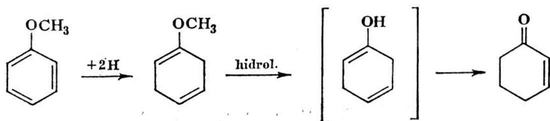
Guajacol

Creosol

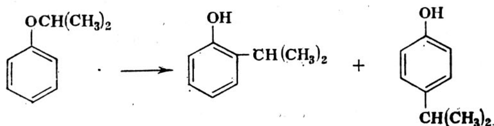
Guajacolul formează cristale incolore cu p.t. 31° şi p.f. 205°. Eterul dimetilic al pirocatechinei se numeşte *veratrol* (lichid, p.t. 22,5°; p.f. 207°).

Reacţii ale eterilor fenolici. 1. Eterii fenolici se substituie în nucleu (se nitrează, clorurează etc.) mai uşor decît hidrocarburile aromatice, dar mai greu decît fenolii liberi corespunzători.

2. Eterii fenolilor trataţi cu sodiu în amoniac lichid şi CH_3OH ca donor de protoni (v. p. 306) adiţionează doi atomi de hidrogen şi dau derivaţi ai ciclohexadienei (enol-eteri). Prin hidroliză acidă aceştia trec în cetone nesaturate, de multe ori cu o deplasare a dublelor legături (A. J. Birch, 1944):

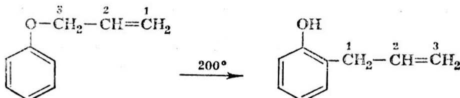


3. *Transpoziţiile O-alchil-fenolilor*. Eterii fenolilor suferă, cînd sînt trataţi cu acid sulfuric, clorură de aluminiu sau fluorură de bor, o migrare a radicalului organic de la oxigen la nucleu, în poziţia *orto* şi *para*. Astfel, eterul izopropilic al fenolului trece în *o-* şi *p*-izopropilfenol:

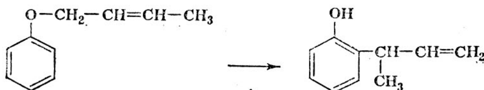


Reacţia aceasta se realizează cel mai uşor cu eterii alcoolilor terţiari (care se transpun chiar fără catalizatori, prin încălzire la 200—250°), apoi cu ai alcoolilor secundari şi mai greu cu ai alcoolilor primari (eterii alcoolului benzilic se transpun însă uşor).

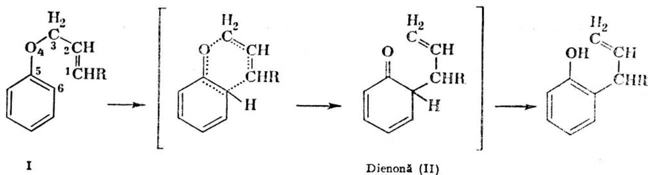
4. *Transpoziţia* O-*alil-fenolilor* are loc fără catalizator, prin încălzirea substanţei la fierbere. Migrarea se face exclusiv în poziţia *orto* (L. Claisen, 1912):



După cum se vede din formulă, radicalul alil se leagă de nucleu prin atomul 1; eterul crotilic al fenolului se transpune în modul următor:



Spre deosebire de transpoziţiile alilice obişnuite, transpoziţia eterilor fenilalilici nu are mecanism ionic, ci decurge intramolecular, într-un singur stadiu; noua legătură se formează simultan cu ruperea legăturii în molecula iniţială, printr-o *stare de tranziţie ciclică* (reacţie de patru centre):

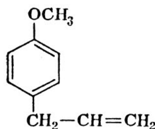


Transpoziţia eterului alil-fenolic I, în dienona II, se aseamănă foarte mult cu transpoziţia Cope (v. p. 300). Eterul I conţine un sistem 1,5-dienic, ca dialilul, în care însă o grupă CH_2 este înlocuită cu un atom de oxigen. Transpoziţia Claisen este, ca şi transpoziţia Cope, o reacţie sigmatropică.

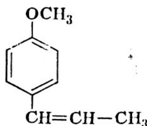
Cînd poziţiile *orto* ale alilfenolului iniţial sînt ocupate cu grupe alchil, grupa alil migrează în *para* şi se leagă de nucleu prin acelaşi atom care fusese legat de oxigen. De fapt au loc două transpoziţii consecutive: prima duce la o *dienonă*, analoagă celei formulate mai sus; aceasta se transpune în *para*-alilfenol.

Alil-fenoli naturali. În unele plante, şi anume în „uleiurile eterice" ce se obţin prin distilarea cu vapori de apă a acelor plante, se găsesc eteri feno-

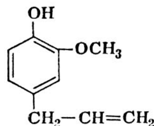
lici caracterizaţi printr-o catenă laterală nesaturată de trei atomi de carbon (alil sau propenil). Cîţiva reprezentanţi din această clasă sînt:



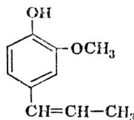
Estragol
în uleiul de tarhon, de anason şi de molură



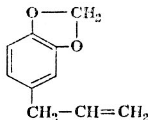
Anetol
în uleiul de anason, de anason stelat şi de molură



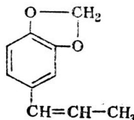
Eugenol
în uleiul de cuişoare, de scorţişoară, de obligeană şi altele



Izoeugenol
în uleiul nucii de muscat şi în ylang-ylang



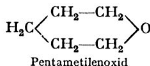
Safrol
în uleiul de sassafra şi de camfor



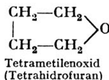
Izosafrol
în uleiul de ylang-ylang

Aceste substanţe sînt uleiuri distilabile, cu miros plăcut, întrebuinţate în parfumerie. Acelea care conţin grupa alil se izomerizează, prin fierbere cu hidroxid de sodiu, trecînd în compuşii izomeri cu grupă propenil. Astfel, din estragol se obţine anetol, din eugenol, izoeugenol, iar din safrol, izosafrol.

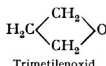
Eteri ciclici. Diolii pot forma, în afară de eterii aciclici descrişi mai sus, şi eteri ciclici, care iau naştere prin eliminarea unei molecule de apă între cei doi hidroxili din moleculă. Din 1,5-pentandiol (δ-glicol) se obţine pentametilenoxidul, din 1,4-butandiol (γ-glicol) se obţine tetrametilenoxidul, numit şi *tetrahidrofuran*, iar din 1,3-propandiol (β-glicol), trimetilenoxidul:



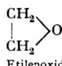
Pentametilenoxid



Tetrametilenoxid (Tetrahidrofuran)

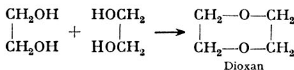


Trimetilenoxid



Etilenoxid

În mod asemănător ar trebui să se obţină din 1,2-glicol (α-glicol), etilenoxid. Nu se formează însă acest compus ci, în locul său, se obţine, la încălzirea glicolului cu acid sulfuric, un eter ciclic, *dioxanul*, rezultat din reacţia între două molecule de glicol:



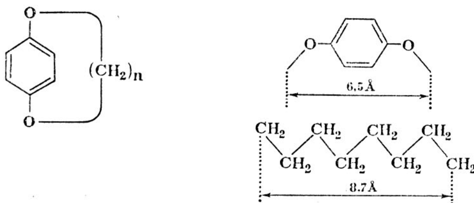
Dioxan

Aceste diferențe în comportarea glicolilor la deshidratare se explică prin faptul că în ciclurile eterilor domnesc tensiuni asemănătoare cu cele din ciclurile compuse numai din atomi de carbon (v. „Teoria tensiunii în cicluri", p. 239). Am văzut că unghiul valențelor oxigenului, în apă (p. 105), este de 104,5°, deci apropiat de unghiul valențelor carbonului, 109,5°. Așadar, în pentametilenoxid și în tetrahidrofuran, și la fel în dioxan, nu există tensiune, pe cîtă vreme în etilenoxid, tensiunea este mare. În consecință, eterii ciclici, cu cicluri de cinci și de șase atomi, sînt substanțe stabile, puțin reactive, comparabile cu eterii aciclici alifatici, de ex. cu eterul etilic. Etilenoxidul, dimpotrivă, este o substanță extrem de reactivă, după cum se va arăta mai departe.

Tetrahidrofuranul (tetrametilenoxid) se formează ușor din 1,4-butandiol, prin eliminare de apă cu catalizatori acizi (p. 293) și se fabrică în mari cantități din furan, prin hidrogenare catalitică (vol. II). Tetrahidrofuranul este un lichid, cu p. f. 65—66°, miscibil cu apa, alcoolul și eterul. Servește ca dizolvant, ca materie primă pentru obținerea butadienei și a 1,4-diclorbutanului, un intermediar în fabricarea fibrei sintetice nylon.

Dioxanul (p. t. 9°, p. f. 101°) se fabrică prin procedeul arătat mai sus și servește ca dizolvant. Substanța aceasta are proprietatea de a se amesteca în orice proporție, deopotrivă cu apa, eterul și benzenul.

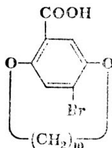
Eteri macrociclici. Prin eterificare cu compuși dihalogenați, $Br(CH_2)_nBr$, este posibil să se unească două grupe din poziția *para* ale nucleului benzenic, cum sînt cei doi atomi de oxigen ai hidrochinonei, sub forma unui eter ciclic:



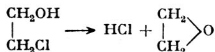
Cei doi atomi de oxigen ai hidrochinonei se află în același plan cu nucleul benzenic; valențele O—H ies însă din plan. La sinteza eterului de mai sus, s-a constatat că cea mai scurtă catenă alcanică, prin care se mai poate închide ciclul, se compune din opt grupe CH_2 ($n = 8$). Catena saturată trebuie deci să fie cu cca. 2 Å mai lungă decît distanța dintre legăturile celor doi atomi de oxigen. Catena saturată a ciclului se află într-un plan perpendicular pe planul nucleului benzenic și este numai puțin curbată la margini.

Dacă într-un compus de acest tip se substituie inelul benzenic, în modul indicat în formula de mai jos, rotația internă a inelului benzenic în jurul axei O—O este împiedicată. În consecință,

molecula devine chirală (fără carbon asimetric; v. p. 37) şi pot exista doi enantiomeri. Compusul cu formula alăturată a fost scindat în enantiomeri (A. Lüttringhaus).

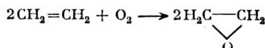


Oxizi etilenici (Epoxizi sau oxirani). Metoda curentă de preparare constă în tratarea clorhidrinelor (obţinute din alchene şi acid hipocloros, v. p. 253) cu hidroxid de sodiu sau de calciu:



O altă metodă, tot generală, este adiţia unui atom de oxigen la dubla legătură alchenică, cu ajutorul acidului perbenzoic sau al altor peracizi (v. p. 255).

Primul termen al seriei, *oxidul de etilenă*, se obţine industrial din clorhidrină sau, după un procedeu mai nou, prin oxidarea etenei cu aer, la 375°, peste un catalizator de argint metalic fin divizat:

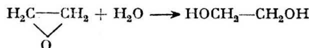


Oxidul de etilenă sau *etilenoxidul* este un gaz la temperatura obişnuită (p.f. 12°); omologii săi sînt lichide volatile, distilabile.

Prin metoda microundelor s-a găsit că distanţa C—C, din oxidul de etilenă, este 1,47 Å, mai mică nu numai decît legătura C—C simplă (p. 85), dar chiar decît această legătură în ciclopropan (v. p. 240). Legăturile C—O şi C—H au lungimi normale (1,44 Å şi 1,08 Å); unghiul COC este de 61°, iar unghiul HCH de 117°.

Oxizii etilenici se deosebesc de ceilalţi eteri printr-o mare reactivitate, ceea ce dă acestei grupe proprietăţile unei funcţiuni deosebite. Caracteristice sînt reacţiile de adiţie, care se produc cu deschiderea ciclului.

1. Epoxizii reacţionează cu apa, la 150—200°, în vas închis, dînd glicolii respectivi:



Acizii catalizează această reacţie, coborînd mult temperatura de reacţie.

Mecanismul acestei catalize, în soluție apoasă, comportă adiția reversibilă a unui proton la oxigen:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C—CH_2} + H_3O^+ \underset{}{\overset{repede}{\rightleftharpoons}} \underset{\diagdown \overset{|}{O^+} \diagup \atop H}{H_2C—CH_2} + H_2O$$

$$\underset{\diagdown O^+ \diagup \atop | \atop H}{H_2C—CH_2} \xrightarrow{încet} \underset{OH}{\underset{|}{H_2C}}—CH_2^+ + 2H_2O \xrightarrow{repede} \underset{OH\ OH}{H_2C—CH_2} + H_3O^+$$

2. Cu acidul clorhidric și ceilalți hidracizi, epoxizii reacționează ușor, dînd halohidrine:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C—CH_2} + HCl \longrightarrow HOCH_2—CH_2Cl$$

O curioasă reacție a epoxizilor, care arată marea lor tendință de deschidere a ciclului prin atacul unor reactanți nucleofili, se observă la tratarea cu o soluție apoasă de clorură de sodiu sau de potasiu. Soluția devine bazică, iar epoxidul trece în clorhidrină:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C—CH_2} + Cl^- \xrightarrow{încet} \underset{I}{ClCH_2—CH_2—O^-} \xrightarrow[repede]{H_2O} ClCH_2—CH_2OH + HO^-$$

Mecanismul acesta, printr-un atac nucleofil al ionului de clor la carbon, a fost dovedit prin măsurători cinetice. Alți ioni negativi, de ex. ionii SCN^- și $S_2O_3^{2-}$, se comportă la fel ca ionul Cl^-. Ionul HO^- catalizează hidroliza oxidului de etilenă la glicol. Toate aceste reacții decurg după mecanisme de tip SN2; intermediar se formează anioni de tipul I, care se combină apoi cu apa în reacție rapidă.

3. Oxidul de etilenă adiționează acid cianhidric dînd etilencianhidrina (nitrilul acidului β-hidroxipropionic):

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C—CH_2} + HCN \longrightarrow HOCH_2—CH_2—CN$$

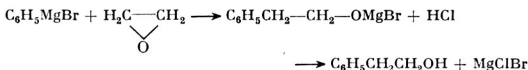
4. Oxidul de etilenă reacționează cu sulfitul acid de sodiu, în soluție apoasă concentrată, dînd sarea de sodiu a acidului isetionic (acidul 2-hidroxietilsulfonic):

$$\underset{\diagdown O \diagup}{H_2C—CH_2} + NaHSO_3 \longrightarrow HOCH_2—CH_2—SO_3Na$$

5. Reacția epoxizilor cu alcoolii duce la eterii glicolilor, după cum s-a arătat (p. 511).

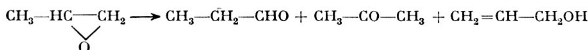
6. Cu amoniacul, oxidul de etilenă dă *etanolamina*, $HOCH_2—CH_2NH_2$, *dietanolamina*, $(HOCH_2CH_2)_2NH$, și *trietanolamina*, $(HOCH_2CH_2)_3N$ (v. vol. II). În mod asemănător reacționează și aminele primare și secundare.

7. Cu derivații organo-magnezieni epoxizii reacționează la 70—80° și dau alcooli. Din bromura de fenil-magneziu se obține alcoolul feniletilic (v. p. 455):



Reacția aceasta constituie o metodă comodă pentru prepararea alcoolilor primari conținînd grupa CH_2CH_2OH. Reacțiile de adiție ale oxizilor etilenici, cu amoniacul și hidrogenul sulfurat, decurg după același principiu (v. p. 524 și vol. II).

8. Epoxizii pot fi izomerizați atît termic cît și catalitic, trecînd în aldehide sau cetone. Din oxidul de etilenă se obține astfel acetaldehidă, din oxidul de propilenă, un amestec de propionaldehidă, acetonă și alcool alilic:



Proporția acestor trei produși depinde de condițiile de reacție. Peste oxid de aluminiu, silicat de aluminiu sau alaun, în prezența unui exces de vapori de apă, la 240—280°, produsul principal (cca. 85%) este propionaldehida; peste fosfat de litiu, la 280°, se formează 85% alcool alilic.

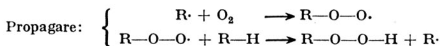
Cel mai însemnat reprezentant al clasei este *etilenoxidul*, C_2H_4O. Produsul industrial, care se conservă în cilindri de oțel, are importanță practică ca materie primă pentru fabricarea glicolului, a eterilor săi, a trietanolaminei, a multor intermediari ai industriei de sinteză și a unor agenți auxiliari ai industriei textile (v. p. 824 și vol. II). Este un bun insecticid pentru gazarea locuințelor și vehiculelor (T-Gas, Aethox), fiind mai puțin toxic decît acidul cianhidric întrebuințat înainte în același scop.

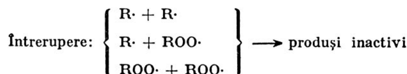
8. HIDROPEROXIZI ȘI PEROXIZI

Hidroperoxizii se obțin prin două metode generale mai importante.

1. *Autoxidarea hidrocarburilor.* Este bine stabilit că toate hidrocarburile posedînd grupe CH_3, CH_2 sau CH saturate (adică legate de restul moleculei numai prin legături simple) se pot autoxida (adică pot reacționa cu O_2) printr-un mecanism analog cu cel observat la alchene (p. 259):

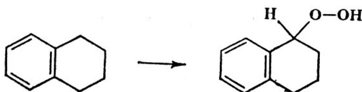
Inițiere: Producere de R· sau ROO·





S-a putut dovedi, chiar în cazul metanului și etanului, că produșii de reacție sînt hidroperoxizii de metil, CH_3OOH, respectiv de etil, C_2H_5OOH, care au fost izolați puri. Reacția (la 25°) a fost inițiată de vapori de mercur, excitați cu lumină ultravioletă (fotosensibilizare). Inițial se produce ruperea $CH_4 \rightarrow CH_3\cdot + H\cdot$. Arderea normală a hidrocarburilor decurge de asemenea prin formare inițială de hidroperoxizi.

Alcanii și cicloalcanii se oxidează relativ greu; temperatura înaltă, necesară pentru inițierea reacției, face ca hidroperoxizii ce iau naștere să se descompună. De aceea, produșii de reacție sînt de multe ori neunitari. Reacționează de preferință atomul de carbon terțiar. În alchene, grupa OOH intră la grupa CH_2 adiacentă dublei legături (poziția alilică), după cum s-a mai spus. În hidrocarburile aromatice, grupa OOH intră în catena laterală, la grupa CH sau CH_2 adiacentă nucleului. Un exemplu a fost formulat la pagina 490; un altul este autoxidarea tetralinei, deosebit de ușor de realizat:

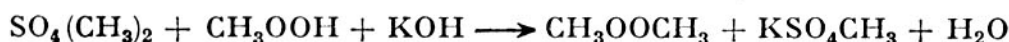


Au mai fost obținuți hidroperoxizi, prin autoxidare, din *p*-xilen, etilbenzen, indan, difenilmetan, octahidroantracen și diverși triaril-metani (*terț*-butilbenzenul rezistă însă autoxidării neavînd hidrogen în poziția favorabilă). Formarea ușoară a hidroperoxizilor, din alchene și hidrocarburi aromatice cu catene laterale, se explică prin stabilitatea relativ mare a radicalilor alilici și benzilici (v. p. 378) ce apar intermediar.

Toate aceste reacții de autoxidare pot fi inițiate prin promotori peroxidici sau prin lumină, sînt sensibile la inhibitori, arată de multe ori perioade de inducție și au un mers autocatalitic, după cum s-a arătat în cazul alchenelor (p. 259).

2. Se formează hidroperoxizi și peroxizi, prin *alchilarea apei oxigenate* cu sulfați de alchil, în prezență de hidroxizi alcalini:

$$SO_4(CH_3)_2 + H_2O_2 + KOH \longrightarrow CH_3OOH + KSO_4CH_3 + H_2O$$

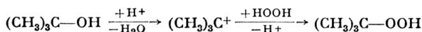


$$SO_4(CH_3)_2 + CH_3OOH + KOH \longrightarrow CH_3OOCH_3 + KSO_4CH_3 + H_2O$$

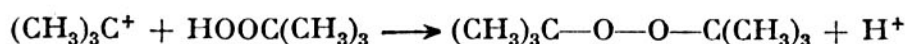
Mecanismul acestei reacții se aseamănă mult cu acela al unei hidrolize SN2. Se produce un atac nucleofil al ionului HOO^- (analog ionului HO^-) la atomul de carbon al agentului de alchilare:

$$HOO^- + H_3C-X \longrightarrow HOO-CH_3 + X^-$$

Hidroperoxidul de *terț*-butil se obține ușor, împreună cu peroxidul corespunzător, prin tratarea unui amestec de alcool butilic terțiar și acid sulfuric de 70%, cu apă oxigenată:



$$(CH_3)_3C-OH \xrightarrow[-H_2O]{+H^+} (CH_3)_3C^+ \xrightarrow[-H^+]{+HOOH} (CH_3)_3C-OOH$$



$$(CH_3)_3C^+ + HOOC(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3 + H^+$$

Cei doi peroxizi se separă prin distilare în vid.

Proprietăți. *Hidroperoxidul de metil* este un lichid extrem de exploziv la lovire sau încălzire (p.f. 38—40°/65 mm); *hidroperoxidul de etil* este mai stabil (p.f. 42°/55 mm), dar vaporii săi explodează la supraîncălzire. Omologii mai înalți sînt în general stabili și, cînd sînt puri, pot fi distilați în vid fără pericol. *Hidroperoxidul de terț-butil* (p.f. 33°/17 mm), unul dintre hidroperoxizii cei mai stabili, începe să piardă oxigen pe la 100° și se descompune exploziv la 250°. *Hidroperoxidul de α-tetralil* formează cristale cu p.t. 56°.

Hidroperoxizii inferiori sînt solubili în apă.

Hidroperoxizii sînt acizi mai tari decît alcoolii; formează săruri cristalizate, relativ stabile, cu metalele alcaline, prin simplă tratare cu soluții apoase concentrate de hidroxizi alcalini.

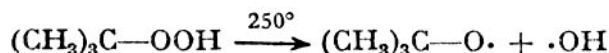
În mediu apos, întocmai ca și apa oxigenată, hidroperoxizii sînt atît agenți oxidanți cît și reducători (dar mai slabi decît H_2O_2). Așa de ex. pun în libertate iod din soluția acidulată de iodură de potasiu (metodă de dozare), oxidează hidrogenul sulfurat și reduc oxidul de argint și permanganatul de potasiu. Agenții reducători (de ex. sulfitul de sodiu) transformă hidroperoxizii, ROOH, în alcoolii corespunzători, ROH.

Descompunerea termică a hidroperoxizilor decurge în general în mod complicat. Se disting trei tipuri de reacții.

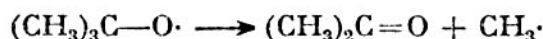
a. Descompunerea termică homolitică. Inițial se produce o rupere în doi radicali liberi:

$$(CH_3)_3C—O—OH \longrightarrow (CH_3)_3C—O\cdot + \cdot OH$$

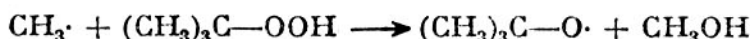
Radicalul hidroxil acționează ca un agent de hidroxilare: în prezență de ciclohexenă se formează ciclohexen-2-ol-1 și 1,2-ciclohexandiol. Radicalul *terț*-butiloxi acționează prin extragere de hidrogen (p. 376). În prezență de ciclohexenă se obțin $(CH_3)_3COH$ și produși de dimerizare ai radicalului provenit din ciclohexenă. La temperatură mai înaltă se observă și reacția înlănțuită:



$$(CH_3)_3C—OOH \xrightarrow{250°} (CH_3)_3C—O\cdot + \cdot OH$$

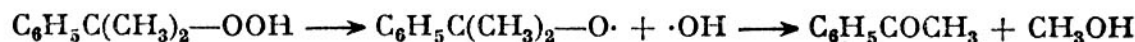


$$(CH_3)_3C—O\cdot \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + CH_3\cdot$$



$$CH_3\cdot + (CH_3)_3C—OOH \longrightarrow (CH_3)_3C—O\cdot + CH_3OH$$

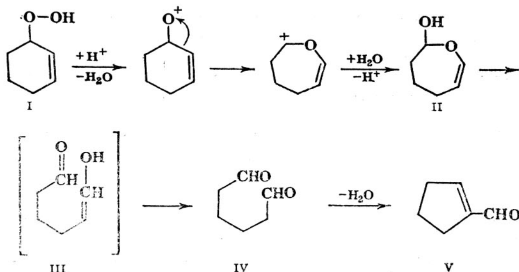
Hidroperoxidul de cumen se descompune, în mare măsură, conform acestei scheme, dînd acetofenonă:



$$C_6H_5C(CH_3)_2—OOH \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2—O\cdot + \cdot OH \longrightarrow C_6H_5COCH_3 + CH_3OH$$

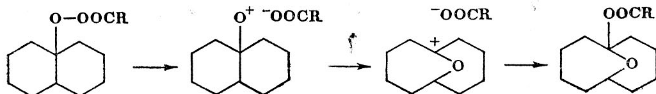
b. Descompunerea heterolitică decurge prin formarea unui cation cu sarcina pozitivă la oxigen; acesta suferă o transpoziție, întru totul analoagă transpoziției Wagner-Meerwein (p. 468), prin migrarea unei grupe alchil sau aril de la carbon la oxigen. Un exemplu este descompunerea, catalizată de acizi, a hidroperoxidului de cumen în fenol și acetonă.

Descompunerea hidroperoxidului de ciclohexenă (I) (p. 258) decurge după aceeaşi schemă ducînd, prin intermediul unui semiacetal ciclic (II) şi a enolului corespunzător (III), la dialdehidă adipică (IV) şi la formilciclopentenă (V) (M. S. Kharasch, 1951):

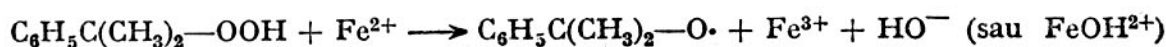


Semiacetalul II a putut fi izolat, sub formă de acetat, la oxidarea ciclohexenei în soluţie de anhidridă acetică (R. H. Snyder, 1958).

O transpoziţie similară suferă esterii (acetatul, benzoatul) hidroperoxidului obţinut la autoxidarea decalinei (R. Criegee, 1948):



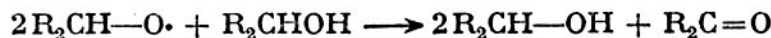
c. Descompunerea iniţiată de transferul unui electron. În prezenţa ionilor Co^{2+}, Fe^{2+} sau Mn^{2+} se formează radicali alcoxil, de ex. în cazul hidroperoxidului de cumen:



$$C_6H_5C(CH_3)_2—OOH + Fe^{2+} \longrightarrow C_6H_5C(CH_3)_2—O\cdot + Fe^{3+} + HO^- \text{ (sau } FeOH^{2+})$$

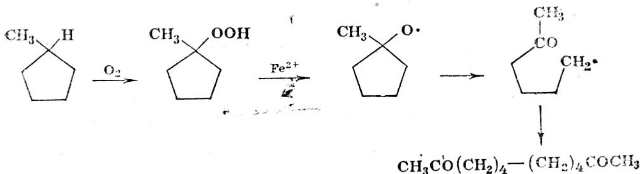
Radicalii alcoxil au fost puşi în evidenţă prin iniţiere de polimerizări vinilice, de ex. ale butadienei, izoprenului şi cloroprenului (v. o reacţie similară a apei oxigenate, p. 267). Radicalii alcoxil astfel formaţi sînt agenţi de dehidrogenare puternici pentru hidrocarburi şi pentru alcooli (pe ultimii îi transformă în cetone):

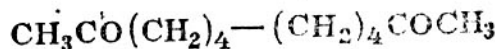
$$R_2CH—O\cdot + R_2CH_2 \longrightarrow R_2CH—OH + R_2CH\cdot \quad (\longrightarrow R_2CH—CHR_2)$$



$$2R_2CH—O\cdot + R_2CHOH \longrightarrow 2R_2CH—OH + R_2C{=}O$$

Un alt exemplu:



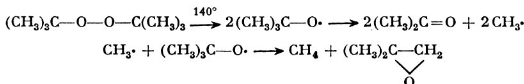


$$CH_3CO(CH_2)_4—(CH_2)_4COCH_3$$

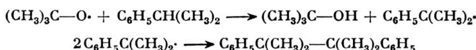
Peroxizii, RO—OR, sînt lichide neasociate, mult mai stabile decît hidroperoxizii. *Di-terț-butilperoxidul* pur poate fi distilat la presiunea normală (p.f. 109°) fără descompunere.

Peroxizii sînt agenți oxidanți slabi; eliberează încet și incomplet iod din iodură de potasiu. (Nu sînt reducători.) Agenții reducători tari transformă peroxizii în alcooli: ROOR + 2[H] ⟶ 2ROH.

Di-*terț*-butilperoxidul se descompune termic în doi radicali *terț*-butiloxi, din care rezultă, în absență de donori de hidrogen, acetonă:



În prezență de alchene sau de hidrocarburi aromatice cu catenă laterală, ultimele două reacții formulate mai sus sînt inhibate în mare măsură și au loc reacții de extragere de hidrogen din aceste hidrocarburi, urmate de dimerizarea noului radical format:



Di-*terț*-butilperoxidul și unii hidroperoxizi servesc ca promotori în reacții de polimerizare.

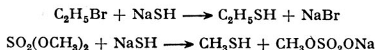
III. COMBINAȚII ORGANICE ALE SULFULUI

Derivații organici monosubstituiți ai hidrogenului sulfurat se numesc *tioli* sau *mercaptani* (de ex. metantiolul sau metilmercaptanul, CH_3SH) și *tiofenoli* (tiofenolul, C_6H_5SH), iar cei disubstituiți *tioeteri* sau *sulfuri* (de ex. sulfura de etil, $C_2H_5-S-C_2H_5$).

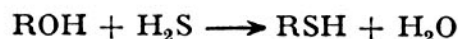
Acizii sulfinici (de ex. acidul benzensulfinic, $C_6H_5SO_2H$) și *acizii sulfonici* (acidul benzensulfonic, $C_6H_5SO_3H$) sînt produșii de oxidare ai tiolilor, respectiv tiofenolilor. *Sulfoxizii*, $(C_6H_5)_2SO$, și *sulfonele*, $(C_6H_5)_2SO_2$, rezultă din oxidarea tioeterilor.

1. TIOLI (MERCAPTANI) ȘI TIOETERI (SULFURI)

Tiolii sau *mercaptanii* se obțin prin tratarea halogeno-alcanilor sau a esterilor acidului sulfuric cu hidrosulfură de sodiu sau de potasiu:



Se formează de asemenea mercaptani prin înlocuirea grupei hidroxil din alcooli, la tratarea cu pentasulfură de fosfor, sau în cataliză heterogenă, prin trecerea vaporilor de alcool, cu hidrogen sulfurat, peste oxid de toriu, la 400°:



$$ROH + H_2S \longrightarrow RSH + H_2O$$

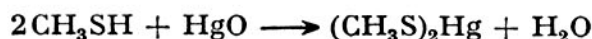
O metodă bună de laborator, pentru obținerea mercaptanilor, pornește de la tiouree (v. p. 860). Tiofenolii se obțin din compușii diazoici aromatici (v. p. 602) sau prin reducerea sulfoclorurilor cu zinc sau fer și acid clorhidric (v. și p. 527).

Proprietăți. Temperaturile de fierbere ale mercaptanilor sînt mai scăzute decît ale alcoolilor cu același radical, deși greutatea lor moleculară este mai mare. *Metantiolul* sau *metilmercaptanul* are p.f. 5,8°, *etantiolul* sau *etilmercaptanul* 37° și 1-*butantiolul* sau *n-butilmercaptanul* 97° (compară cu p.f. ale alcoolilor, p. 446). Mercaptanii, ca și hidrogenul sulfurat, nu arată asociație moleculară, fiindcă sulful nu formează legături de hidrogen.

O proprietate caracteristică a mercaptanilor este mirosul lor mai neplăcut decît al hidrogenului sulfurat și mai persistent. El se percepe, în cazul mercaptanilor inferiori, pînă la diluția de o parte mercaptan la 400 milioane părți aer.

Proprietățile chimice ale mercaptanilor sînt analoage cu ale hidrogenului sulfurat, după cum proprietățile alcoolilor se aseamănă, în unele privințe, cu ale apei. Mercaptanii au un caracter acid mai pronunțat decît alcoolii, în concordanță cu faptul că și hidrogenul sulfurat este un acid mai puternic decît apa. Mercaptanii se dizolvă în soluția apoasă de hidroxid de sodiu, cu care formează săruri, R—SNa, numite *mercaptide.*

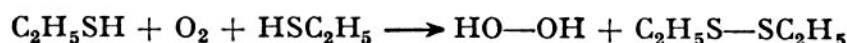
Ca și hidrogenul sulfurat, mercaptanii formează săruri cu metalele grele, de ex. cu oxidul sau cu acetatul mercuric:



$$2CH_3SH + HgO \longrightarrow (CH_3S)_2Hg + H_2O$$

De la acest compus derivă denumirea veche de mercaptan (*mercurium captans*). Sarea de mercur este incoloră, cea de plumb, galbenă.

Ca și hidrogenul sulfurat, mercaptanii sînt sensibili la autoxidare, care duce la disulfuri:



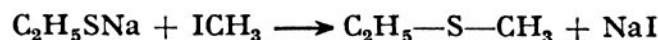
$$C_2H_5SH + O_2 + HSC_2H_5 \longrightarrow HO—OH + C_2H_5S—SC_2H_5$$

Oxidarea mai energică duce la acizi sulfinici și sulfonici.

Tioeterii sau *sulfurile* se prepară, analog cu tiolii, prin condensarea halogenurilor sau sulfaților de alchil cu sulfură de sodiu:

$$2CH_3I + Na_2S \longrightarrow CH_3—S—CH_3 + 2NaI$$

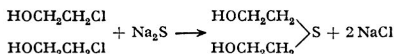
Tioeterii micști se obțin din mercaptidele de sodiu sau potasiu și agenți de alchilare:



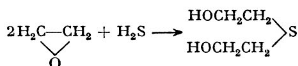
$$C_2H_5SNa + ICH_3 \longrightarrow C_2H_5—S—CH_3 + NaI$$

Tioeterii sînt lichide neutre, insolubile în apă. Punctele lor de fierbere sînt mai ridicate decît ale mercaptanilor cu același radical (*sulfura de metil* are p.f. 38°; *sulfura de etil* are p.f. 91°), spre deosebire de derivații corespunzători ai oxigenului, eterii (inferiori), care au puncte de fierbere mai scăzute decît alcoolii corespunzători.

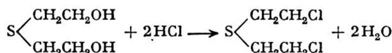
β,β'-*Diclordietil-sulfura* (sulfura de etil diclorată), $(ClCH_2—CH_2)_2S$, se prepară dintr-un diol al sulfurii de etil, „tiodiglicolul", care, la rîndul lui, se obține din etilenclorhidrină și sulfură de sodiu:



sau, mai ușor și mai pur, din etilenoxid și hidrogen sulfurat:



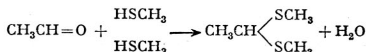
Prin tratare cu acid clorhidric concentrat, tiodiglicolul trece în sulfura de etil diclorată:



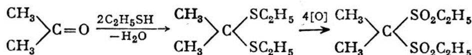
O metodă de preparare mai simplă, dar ducînd la un produs mai puțin pur, constă în adiția protoclorurii sau diclorurii de sulf, la etenă:

Sulfura de etil diclorată este un lichid uleios, cu p.t. 13,9° și p.f. 217°. Este insolubilă în apă, solubilă în dizolvanți organici și în grăsimi. Are miros de muștar și produce, pe piele, vezicații, vindecîndu-se încet. Pe această proprietate s-a bazat utilizarea ei ca „gaz de luptă" (sub numele de iperită, yperite, Lost). Agenții oxidanți, cum sînt permanganatul de potasiu și clorura de var, transformă sulfura de etil diclorată în sulfoxidul și sulfona corespunzătoare, ambele nevătămătoare pentru organism.

Mercaptali și mercaptoli. Mercaptanii reacționează cu aldehidele în prezența acidului clorhidric, eliminînd o moleculă de apă, și dînd produși de condensare numiți mercaptali:

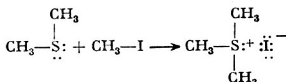


Reacția analoagă a cetonelor duce la mercaptoli. Mercaptolul obținut din acetonă și etilmercaptan dă, prin oxidare cu permanganat de potasiu, o disulfonă, *sulfonalul*:



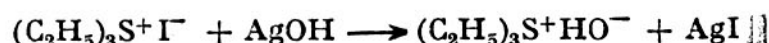
Sulfonalul și unii dintre omologii săi sînt hipnotici slabi.

Săruri și baze de sulfoniu. Tioeterii adiționează halogeno-alcani cu care formează săruri de sulfoniu. Din sulfură de metil și iodmetan se obține *iodura de trimetilsulfoniu*:



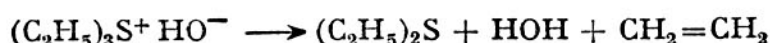
Sărurile de sulfoniu au proprietăți asemănătoare cu ale sărurilor de amoniu. Ele sînt mai stabile decît sărurile de oxoniu (p. 509) și, în special, nu se hidrolizează ca acestea, ci se dizolvă în apă cu reacție neutră. Prin încălzire se descompun în moleculele din care s-au format, întocmai ca sărurile de amoniu.

Prin tratarea halogenurilor de sulfoniu, în soluție apoasă, cu oxid umed de argint (care reacționează ca hidroxid de argint), se obțin bazele de sulfoniu; din iodura de trietilsulfoniu se formează hidroxidul de trietilsulfoniu:



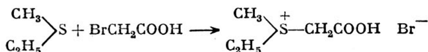
$$(C_2H_5)_3S^+I^- + AgOH \longrightarrow (C_2H_5)_3S^+HO^- + AgI$$

Hidroxizii de sulfoniu sînt baze tari, complet disociate în ioni, comparabile cu hidroxizii metalelor alcaline. Ele nu se pot izola din soluția în care se formează, căci la evaporarea acesteia se descompun întocmai ca bazele cuaternare de amoniu (v. p. 575):



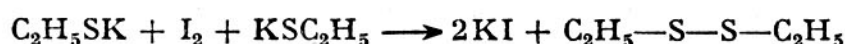
$$(C_2H_5)_3S^+HO^- \longrightarrow (C_2H_5)_2S + HOH + CH_2{=}CH_2$$

Stereochimia sărurilor de sulfoniu. Sărurile de sulfoniu, cu trei radicali deosebiți legați de atomul de sulf, pot fi obținute sub forma a doi enantiomeri. Astfel, sarea de sulfoniu preparată din sulfură de metil-etil și acid bromacetic a fost scindată într-un izomer dextrogir și un izomer levogir (W. Pope, 1900):



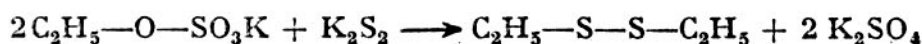
De aici rezultă că ionul de sulfoniu al acestei săruri nu are configurație plană. Cu mare probabilitate, această configurație corespunde unei piramide cu bază triunghiulară, cu atomul de sulf în vîrf.

Disulfuri și polisulfuri. S-a arătat mai sus că prin autoxidarea mercaptanilor iau naștere disulfuri. O metodă preparativă constă în tratarea mercaptidelor metalelor alcaline cu iod:



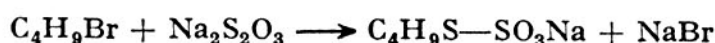
$$C_2H_5SK + I_2 + KSC_2H_5 \longrightarrow 2KI + C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5$$

Se obțin de asemenea disulfuri, din halogenuri sau sulfați de alchil și disulfură de potasiu:



$$2C_2H_5{-}O{-}SO_3K + K_2S_2 \longrightarrow C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5 + 2K_2SO_4$$

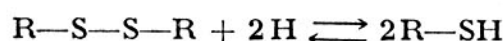
sau prin încălzirea tiosulfaţilor micşti de alchil şi sodiu:



$$C_4H_9Br + Na_2S_2O_3 \longrightarrow C_4H_9S{-}SO_3Na + NaBr$$

$$2\,C_4H_9S{-}SO_3Na \longrightarrow C_4H_9S{-}SC_4H_9 + SO_2 + Na_2SO_4$$

Prin reducerea disulfurilor cu hidrogen în stare născîndă sau cu disulfuri alcaline se obţin mercaptani:



$$R{-}S{-}S{-}R + 2\,H \rightleftarrows 2\,R{-}SH$$

Disulfura de metil, $(CH_3)_2S_2$ (p.f. 112°), şi *disulfura de etil*, $(C_2H_5)_2S_2$, sînt lichide uleioase, cu miros de usturoi.

Disulfura de alil, $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2S_2$ (p.f. 117°/16 mm), se găseşte în usturoi *(Allium sativum)* (de la care îşi trage numele radicalul alil). *Alicina*, un antibiotic izolat de asemenea din usturoi, este monosulfoxidul disulfurii de alil, $C_3H_5{-}S{-}SO{-}C_3H_5$. Alicina se formează din antibioticul propriu-zis al usturoiului, *aliina*, sub acţiunea unei enzime, aliinaza (v. vol. II).

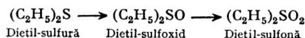
Prin condensarea dicloretanului, $ClCH_2{-}CH_2Cl$, şi a altor compuşi dihalogenaţi, cu polisulfură de sodiu (care conţine mai ales Na_2S_4) se prepară industrial un produs macromolecular numit *tiocol*, cu catene de forma probabilă:

$$—CH_2—CH_2—S—S—S—S—CH_2—CH_2—S—S—S—S—$$

Tiocolul se întrebuinţează ca înlocuitor al cauciucului.

2. SULFOXIZI, SULFONE ŞI ACIZI SULFINICI

Sulfoxizii se obţin prin oxidarea blîndă a tioeterilor cu apă oxigenată sau cu acid azotic; sulfonele se formează prin oxidare cu acid cromic, hipocloriţi, acid azotic fumans sau apă oxigenată în soluţie de acid acetic:



$$(C_2H_5)_2S \longrightarrow (C_2H_5)_2SO \longrightarrow (C_2H_5)_2SO_2$$

Dietil-sulfură Dietil-sulfoxid Dietil-sulfonă

Sulfonele aromatice se formează şi prin acţiunea acizilor sulfonici asupra hidrocarburilor aromatice (p. 528).

Sulfoxizii se reduc cu metale şi donori de protoni, regenerînd sulfura. Sulfoxizii sînt slab bazici, formînd săruri cu acizii tari, de ex. $R_2SO \cdot HNO_3$. Sulfonele sînt substanţe neutre, chimic inerte.

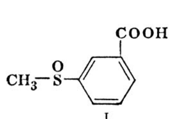
Dimetilsulfoxidul, $(CH_3)_2SO$, un lichid incolor, cu p.t. 18,5° şi p.f. 189°, se obţine industrial din dimetil-tioeter (un subprodus de la fabricarea celulozei prin procedeul cu sulfit), prin oxidare cu aer în prezenţa oxizilor de azot. Este utilizat ca dizolvant cu proprietăţi speciale (v. p. 210). Este miscibil cu apa şi majoritatea lichidelor organice, cu excepţia hidrocarburilor saturate.

Acizii sulfinici se obţin din clorurile acizilor sulfonici, prin reducere cu zinc sau fer şi acid acetic, sau cu bisulfit de sodiu:

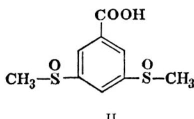
$$C_6H_5SO_2Cl + 2[H] \longrightarrow C_6H_5SO_2H + HCl$$

Acizii sulfinici sînt acizi slabi, solubili în apă. Permanganatul îi oxidează la acizi sulfonici. Sînt substanţe nestabile. Astfel, *acidul benzensulfinic* (p.t. 83°) se descompune la conservare în curs de cîteva săptămîni şi mult mai repede la încălzire, dînd acid benzensulfonic alături de $C_6H_5SO_2—SC_6H_5$ (disproporţionare prin oxido-reducere). Acizii sulfinici formează cloruri acide şi esteri.

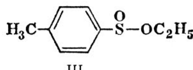
Stereochimie şi structură. Sulfoxizii nesimetrici, cu structura generală RR'SO, pot exista în forme de izomeri sterici optic activi. Un exemplu este compusul cu formula I. Aceasta dovedeşte că atomul de sulf din acest sulfoxid are o configuraţie spaţială comparabilă cu a atomului de carbon asimetric (Kenyon şi Phillips, 1926).



I



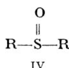
II



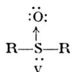
III

Disulfoxidul cu formula II conţine două grupe sulfoxid cu structură identică şi, în consecinţă, poate exista (la fel ca acidul tartric, p. 32) într-o formă *mezo*, inactivă şi o formă racemică scindabilă în doi enantiomeri. Esterii acizilor sulfinici sînt de asemenea scindabili în enantiomeri. Un exemplu este *p*-tolilsulfinatul de etil (III).

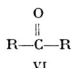
Existenţa unor compuşi optic activi, cu centrul de asimetrie la un atom de sulf, este o dovadă certă că aceşti compuşi au structură neplană. În teoria clasică a structurii se atribuia sulfoxizilor structura IV; teoria electronică, în forma ei primitivă (p. 50), a adoptat (pe baza regulii octetului) structura V, cu legătură coordinativă (sau semiionică) între sulf şi oxigen şi o pereche de electroni neparticipanţi la sulf.



IV



V

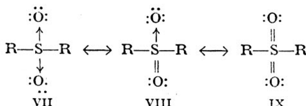


VI

Existenţa izomeriei optice la sulfoxizi a fost considerată ca o dovadă în sprijinul structurii V, pe baza argumentului că structura IV ar trebui să fie plană, întocmai ca a cetonelor VI, ale căror molecule sînt plane şi prin urmare nescindabile în enantiomeri.

Teoria mecanic cuantică a introdus noi precizări cu privire la natura legăturilor chimice. Potrivit acestei teorii, legătura C=O din cetone este compusă dintr-o legătură σ şi o legătură π rezultată din contopirea a doi orbitali $2p$, întocmai ca în cazul legăturii C=C (legătură π-$2p$-$2p$; p. 70). Spre deosebire de elementele din perioada a doua (C, N şi O), sulful poate utiliza şi orbitali d, iar calculul arată că sînt posibile legături S=O, compuse dintr-o legătură σ şi o legătură $2p$-$3d$. În consecinţă nu sînt excluse teoretic structuri ca IV. Se ştie, dealtfel, că sulful poate utiliza orbitali d, în compuşi ca SF_4 şi SF_6. S-a propus de aceea o conjugare sau mezomerie,

cu participarea de orbitali *p* de la oxigen și *d* de la sulf, ducînd la structuri limită cum sînt VII, VIII și IX, pentru o sulfonă.



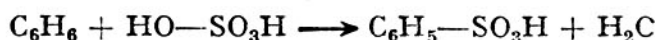
Concepția aceasta este întărită de faptul că cele două legături SO din sulfone sînt egale (1,44 Å), așa cum sînt egale cele patru legături în ioni ca ClO_4^-, SO_4^{2-} și PO_4^{3-} etc., în care s-a admis o conjugare similară.

S-au făcut numeroase încercări pentru a hotărî între structurile VII, VIII și IX, pe bază de măsurători fizice. S-au măsurat distanțe interatomice, momente electrice, spectre în infraroșu, parachor, refracții moleculare etc. (în special la sulfone), iar datele obținute au fost comparate cu determinări similare făcute la substanțe care posedă în mod cert o legătură coordinativă, cum este trimetilaminoxidul, $(CH_3)_3N{\rightarrow}O$. Măsurătorile fizice de acest fel nu sînt concludente, unele pledînd în favoarea legăturii coordinative (V sau VII), altele în favoarea unei structuri cu duble legături (IV, VIII sau IX). Studiul chimic a arătat însă că sulfonele nu dau reacții în care apar sub formă de enoli, așa cum dau cetonele. Pe de altă parte, spectrele în ultraviolet pledează categoric împotriva unor duble legături S=O. Într-adevăr ar fi de așteptat ca electronii $d\pi$ din această legătură să fie mai excitabili încă decît electronii $p\pi$ din grupa C=O. În realitate, spre deosebire de cetone, sulfonele nu absorb lumina pînă la 200 mμ (v. vol. II „Relații între spectrele electronice și structura compușilor organici"). Cea mai plauzibilă formulare pentru legătura SO este aceea de legătură semiionică, ca în V; contribuția unor structuri ca IV, VIII sau IX nu poate fi decît foarte redusă.

3. ACIZI SULFONICI

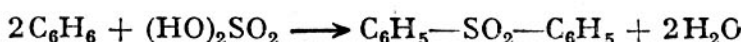
Se vor descrie întîi *acizii sulfonici aromatici*, mai ușor de obținut și mult mai importanți prin aplicațiile lor practice.

Metoda prin care se prepară acizii sulfonici aromatici este sulfonarea directă, adică acțiunea directă a acidului sulfuric asupra hidrocarburilor sau a altor combinații aromatice:



$$C_6H_6 + HO{-}SO_3H \longrightarrow C_6H_5{-}SO_3H + H_2O$$

Ca produși secundari (fără însemnătate) se formează în această reacție, mai ales atunci cînd acțiunea acidului sulfuric este energică și prelungită, *sulfone*:



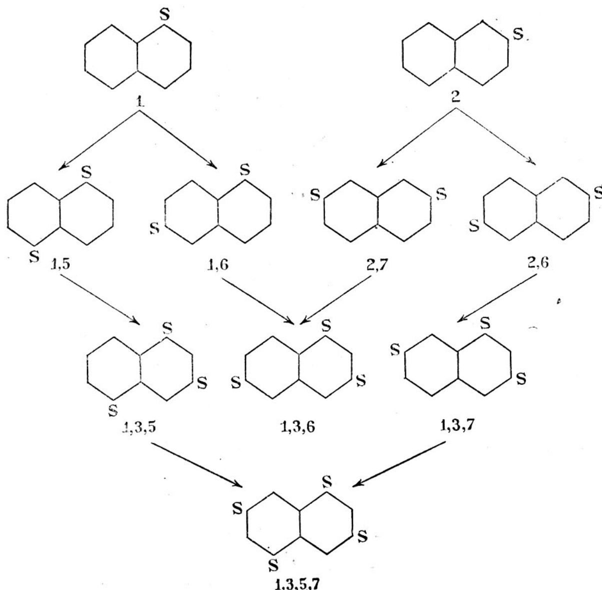
$$2C_6H_6 + (HO)_2SO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5 + 2H_2O$$

Sulfonele, fiind neutre, se separă ușor de acizii sulfonici.

În *reacția de sulfonare* se întrebuințează acid sulfuric concentrat sau oleum. Cînd se lucrează la temperatură joasă este necesar să se ia un exces de acid, pentru a preîntîmpina diluarea cu apa formată în reacție. În sulfonările care se efectuează la temperatură înaltă nu este necesar un exces de acid, fiindcă apa formată se evaporă.

Pentru izolarea produsului se diluează, după reacție, amestecul cu apă. Uneori, prin adăugare de apă puțină, se separă un strat de acid sulfuric și altul de acid sulfonic, greu solubil în acid sulfuric de concentrație mijlocie. În altă metodă se diluează amestecul, după reacție, cu apă multă, pînă la dizolvare completă, și se neutralizează cu carbonați de calciu, de bariu sau de plumb. Se precipită astfel sulfații acestor metale, care se filtrează, iar în soluție rămîn sărurile respective ale acizilor sulfonici, care sînt solubile în apă. Din acestea se prepară sarea de sodiu a acizilor sulfonici, prin adăugare de carbonat de sodiu, sau se separă acidul liber, prin precipitarea ionului metalic cu H_2SO_4 sau H_2S.

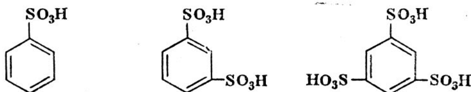
Acizi sulfonici ai naftalinei[1]



Prin sulfonarea benzenului la temperatura camerei, cu oleum conținînd cca. 5% SO_3 sau cu acid sulfuric concentrat la cald, se obține *acidul benzensulfonic*. Pentru a obține acidul benzendisulfonic se lucrează la 200—240°. A doua grupă sulfonică intră în poziția *meta* față de prima. Prin sulfonare

[1] Prin S se înseamnă locul ocupat de grupa SO_3H.

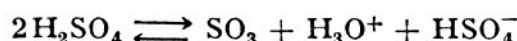
în condiții foarte energice, la cca. 300°, se obține acidul 1,3,5-benzentrisulfonic (cu carbonizare incipientă):



Sulfonarea toluenului dă un amestec de *acid o-toluensulfonic* și *p-toluensulfonic*. Primul se formează în proporție mai mică decît al doilea. Randamentul în acid *o*-toluensulfonic este ceva mai mare cînd sulfonarea se face la temperatură joasă, sub 100°. La încălzire cu acid sulfuric, acidul *o*-toluensulfonic se izomerizează parțial în acid *p*-toluensulfonic, pînă la stabilirea unui echilibru.

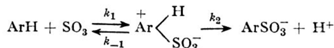
După cum s-a arătat (p. 350), la sulfonarea naftalinei, cînd se lucrează sub 100°, se formează aproape numai *acidul α-naftalinsulfonic*. Prin sulfonare la 160° sau prin încălzirea acidului α-naftalinsulfonic cu acid sulfuric, la această temperatură, se formează *acidul β-naftalinsulfonic* (85% izomer β și 15% izomer α). Ambii au importanță tehnică și servesc la fabricarea naftolilor (v. p. 489). Prin sulfonarea acizilor naftalinsulfonici se obțin acizi naftalindisulfonici și trisulfonici. Izomerii posibili se pot vedea în schema de la pagina 529. Unii dintre ei sînt intermediari importanți în industria coloranților. Importanță practică mare au și acizii sulfonici derivînd de la naftoli, de la naftilamine și de la antrachinonă (v. vol. II).

Mecanismul reacției de sulfonare aromatică a fost studiat prin măsurători cinetice. Ca intermediari în această reacție ar putea interveni compușii: $H_3SO_4^+$, SO_3 sau HSO_3^+. Rezultatul măsurătorilor indică, în mod neechivoc, că agentul de sulfonare propriu-zis este trioxidul de sulf, ce ia naștere (în cazul folosirii acidului sulfuric ca agent de sulfonare) prin reacția (v. și mecanismul nitrării, p. 536):



$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$$

Trioxidul de sulf este un reactant electrofil puternic, avînd un deficit de electroni la atomul de sulf. Prin combinarea sa cu nucleul aromatic se formează un intermediar de tip asemănător celor întîlniți în alte substituții aromatice (p. 336):



$$ArH + SO_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \overset{+}{Ar}\langle^{H}_{SO_3^-} \xrightarrow{k_2} ArSO_3^- + H^+$$

Cinetica reacției de sulfonare aromatică se deosebește de aceea a altor substituții aromatice, cum sînt bromurarea și nitrarea. Deosebirile ies cel mai bine în evidență dacă privim problema prin prisma teoriei stării staționare (p. 165). Bromurarea și nitrarea corespund alternativei *a* ($k_2 \gg k_{-1}$): protonul se elimină cu viteză mare, iar reacția determinantă de viteză este k_1. Sulfonarea corespunde alternativei *b* ($k_{-1} \geqslant k_2$). Complexul intermediar al sulfonării elimină cu viteze comparabile SO_3 sau H^+, cu alte cuvinte prima reacție elementară a procesului este reversibilă. Aceasta se datorește structurii de amfion a complexului intermediar al sulfonării, spre deosebire de complecșii intermediari ai reacțiilor de bromurare și nitrare care sînt cationi (adică acizi conjugați tari ai hidrocarburilor, avînd tendință mare de a elimina un proton). În conformitate cu această situație, la sulfonarea benzenului și a brombenzenului marcați cu tritiu s-a observat efect izotopic, spre deosebire de bromurare și nitrare (L. Melander; v. și p. 335).

Reacţia de sulfonare aromatică se deosebeşte de reacţiile de bromurare şi nitrare şi din punct de vedere termodinamic: prima este reversibilă, cele din urmă sînt ireversibile. Faptul acesta influenţează mersul reacţiei în acele cazuri în care se pot forma prin sulfonare doi produşi izomeri, de ex. acizii α- şi β-naftalinsulfonici sau acizii *o*- şi *p*-fenolsulfonici. Dacă se lucrează la temperatură joasă, iar timpul de reacţie este scurt, se formează mai mult sau numai izomerul cu viteza de formare cea mai mare. Reacţia este controlată cinetic. Reacţia inversă nu se produce. Astfel, la sulfonarea naftalinei şi a fenolului, la temperatură joasă, se formează aproape numai izomerii α şi *orto*. Aceştia sînt însă izomerii termodinamic instabili. Dacă se prelungeşte timpul de reacţie şi se ridică temperatura (în prezenţa agentului de sulfonare), se ajunge la o stare de echilibru în care predomină izomerii termodinamic stabili (β şi *para*); în acest caz se spune că reacţia este controlată termodinamic.

La reacţiile ireversibile, cum sînt bromurarea şi nitrarea aromatică, proporţia izomerilor stă numai sub control cinetic, de aceea prin nitrare se obţine numai α-nitronaftalină (v. p. 536).

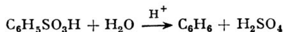
Proprietăţi fizice. Acizii sulfonici aromatici sînt substanţe solide, frumos cristalizate, higroscopice. Au puncte de topire caracteristice. (Acidul benzensulfonic anhidru are p.t. 65°; cristalizat cu $1^1/_2$ H_2O are p.t. 43°.) Nu se pot distila fără descompunere decît în vid înaintat, în cantităţi mici.

Acizii sulfonici sînt acizi tari, comparabili cu acizii minerali. Se dizolvă uşor în apă. Sărurile lor sînt de asemenea uşor solubile. Prin sulfonare este posibil deci a transforma o combinaţie aromatică insolubilă, într-un derivat uşor solubil în apă. Această proprietate conferă acizilor sulfonici o mare importanţă practică, în special în clasa coloranţilor, unde solubilitatea în apă este indispensabilă pentru colorarea fibrelor textile.

Proprietăţi chimice. Reacţiile compuşilor sulfonici aromatici se pot împărţi în două categorii: acelea în care grupa sulfonică este înlocuită şi acelea în care această grupă se modifică numai, transformîndu-se în derivaţi funcţionali.

1. *Înlocuirea grupei sulfonice. a.* Prin topire cu un hidroxid de metal alcalin, grupa sulfonică se înlocuieşte prin grupa hidroxil. Reacţia aceasta constituie una din metodele generale de preparare a fenolilor (v. p. 489).

b. Prin încălzirea acizilor aril-sulfonici, cu acid sulfuric diluat, grupa sulfonică se elimină prin hidroliză:

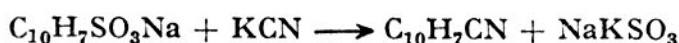


$$C_6H_5SO_3H + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_6 + H_2SO_4$$

Reacţia aceasta dovedeşte că reacţia de sulfonare a nucleului aromatic este reversibilă, după cum s-a mai spus.

Experienţa a arătat că reacţia are loc la anumite temperaturi fixe, şi anume pentru acidul benzensulfonic la 227°; pentru acizii *o*-, *m*- şi *p*-toluensulfonici, la 188°, 155° şi 186°; iar pentru acizii α- şi β-naftalinsulfonici, la 70° şi 115° (Vesely, Sprîskov). Aceste praguri, fireşte numai aparente, se datoresc faptului că viteza de reacţie variază mult cu temperatura şi devine imperceptibilă sub o anumită temperatură (Ioffe).

c. Grupa sulfonică poate fi înlocuită cu grupa nitril, prin topirea sării acidului sulfonic cu cianură de potasiu. Din sarea de sodiu a acidului β-naftalinsulfonic se obţine β-naftonitrilul:

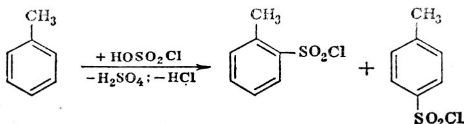


$$C_{10}H_7SO_3Na + KCN \longrightarrow C_{10}H_7CN + NaKSO_3$$

2. *Derivați funcționali ai acizilor sulfonici. a.* Prin tratarea sărurilor acizilor sulfonici cu pentaclorură de fosfor se obțin *clorurile acizilor sulfonici,* numite și *sulfocloruri*:

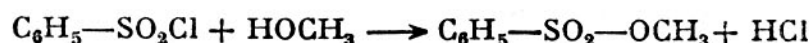
$$C_6H_5SO_3Na + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + NaCl + POCl_3$$

Clorurile acizilor sulfonici se obțin și direct din hidrocarburi aromatice, prin sulfonare cu un exces de acid clorsulfonic *(clorosulfonare)*. Pornind de la toluen, se obțin cele două toluensulfocloruri izomere:



Sulfoclorurile sînt substanțe incolore, lichide distilabile sau solide cu puncte de topire joase, cu miros sufocant, insolubile în apă și hidrolizîndu-se de aceea numai încet cu apa. În multe reacții se utilizează *p*-toluensulfoclorura, p.t. 69°, un subprodus de la fabricarea zaharinei (v. p. 831).

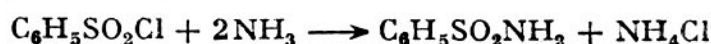
b. Sulfoclorurile reacționează cu alcoolii sau fenolii, în prezența hidroxidului de sodiu sau a piridinei, și dau *esterii acizilor sulfonici*, de ex. pornind de la benzensulfoclorură și metanol se obține benzensulfonatul de metil:



$$C_6H_5\text{—}SO_2Cl + HOCH_3 \longrightarrow C_6H_5\text{—}SO_2\text{—}OCH_3 + HCl$$

Esterii sulfonici ai alcoolilor se întrebuințează ca agenți de alchilare în același mod ca halogenurile de alchil și ca esterii acidului sulfuric și au, asupra acestora din urmă, avantajul de a nu fi toxici.

c. Sulfoclorurile reacționează cu amoniacul dînd *amidele acizilor sulfonici* sau *sulfonamidele* (sulfamide):



$$C_6H_5SO_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow C_6H_5SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

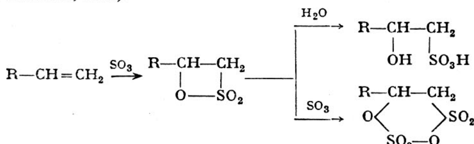
În mod similar reacționează sulfoclorurile cu aminele primare și secundare, dînd sulfonamide alchilate la azot (v. p. 563).

Sulfonamidele sînt substanțe cristalizate, cu puncte de topire relativ înalte, de ex. benzensulfonamida, p.t. 153°; *p*-toluensulfonamida, p.t. 137°. Sulfonamidele au un caracter acid pronunțat, formînd săruri cu metalele alcaline, de ex. $C_6H_5SO_2NHNa$.

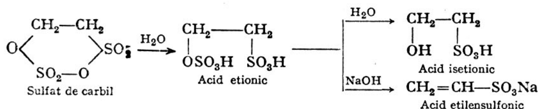
Prin tratare cu acid hipocloros (clorură de var și acid acetic) se obțin *mono-* sau *diclorsulfonamide*, RSO_2NHCl și RSO_2NCl_2. Aceste substanțe, mult mai stabile decît alți compuși cu clor legat de azot, sînt agenți oxidanți puternici. Ele pun în libertate iod din iodura de potasiu, iar cu HCl pun în libertate clor, regenerînd sulfonamida. *p-Toluenclorsulfonamida sodată*, $CH_3C_6H_4SO_2NClNa$, obținută din sulfonamidă, hipoclorit de sodiu și hidroxid de sodiu, se utilizează, sub numele de *cloramină T*, ca dezinfectant pentru răni și pentru apa de băut și ca neutralizant pentru iperită.

Acizi sulfonici alifatici. Alcanii şi cicloalcanii nu pot fi sulfonaţi direct. Cu alchenele, acidul sulfuric dă esteri acizi (p. 253) şi numai în condiţii speciale, acizi sulfonici.

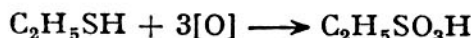
Astfel, trioxidul de sulf în soluţie de dioxan dă cu alchenele β-*sultone* (esteri ciclici de acizi hidroxisulfonici), care nu sînt întotdeauna izolabile. Acestea trec cu apă în acizi hidroxi-β-sulfonici, în timp ce un exces de agent de sulfonare le transformă într-o anhidridă ciclică de sulfat-sulfonat (F. G. Bordwell, 1954):



Etena, tratată astfel cu trioxid de sulf, dă aşa-numitul *sulfat de carbil*. Prin hidratarea acestuia se formează *acidul etionic*, care se obţine mai uşor prin sulfonarea etanolului, cel mai bine cu trioxid de sulf, folosindu-se bioxidul de sulf ca dizolvant. Acesta se transformă, prin hidroliză, în *acid isetionic*, iar prin eliminare de H_2SO_4, în *acidul etilensulfonic*:

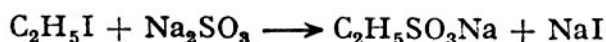


Acizii sulfonici alifatici se prepară din tioli prin oxidare energică:



$$C_2H_5SH + 3[O] \longrightarrow C_2H_5SO_3H$$

sau din compuşi halogenaţi avînd atomi de halogen reactivi şi sulfit de sodiu:

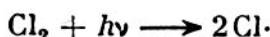


$$C_2H_5I + Na_2SO_3 \longrightarrow C_2H_5SO_3Na + NaI$$

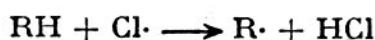
Grupa SO_2Cl poate fi apoi introdusă uşor în alcani şi cicloalcani, prin acţiunea unui amestec de clor şi bioxid de sulf, la lumină puternică:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl$$

Reacţia are un mecanism înlănţuit (M. S. Kharasch, 1939):



$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl\cdot$$



$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$

$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow R{-}SO_2\cdot$$

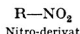
$$R{-}SO_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow R{-}SO_2Cl + Cl\cdot \text{ etc.}$$

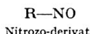
după care urmează o reacţie de întrerupere a lanţului. Reacţia aceasta se poate efectua şi la întuneric, cu azoizobutironitril ca promotor.

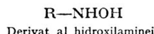
Din sulfoclorurile preparate pe această cale din alcanii superiori (conţinînd grupa sulfonică repartizată la întîmplare în catenă) se obţin prin hidroliză acizi sulfonici numiţi *mersoli*. Sărurile lor de sodiu *(mersolaţi)* servesc, în mari cantităţi, ca agenţi de udare şi înmuiere pentru textile.

IV. COMBINAȚII ORGANICE ALE AZOTULUI (I) (FUNCȚIUNI CU UN ATOM DE AZOT)

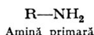
În scopul clasificării, ne putem închipui combinațiile organice ale azotului derivînd de la compușii anorganici ai acestui element. Înlocuirea grupei hidroxil din acidul azotic, respectiv din acidul azotos, cu radicali organici, duce formal la *nitro-derivați* și *nitrozo-derivați*:

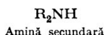


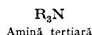




Prin substituire cu radicali, a unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din hidroxilamină, se obțin *derivații organici ai hidroxilaminei*, iar din amoniac derivă, în același mod, *aminele*, care pot fi *primare*, *secundare* și *terțiare*:



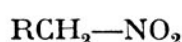


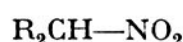


Compușii cu grupe funcționale conținînd doi atomi de azot decurg în mod asemănător de la hidrazină, H_2N-NH_2. Există însă combinații organice ale azotului, cum sînt *azo-derivații*, $R-N=N-R$, și altele, care nu pot fi derivate de la nici o combinație anorganică cunoscută.

1. NITRO-DERIVAȚI

După natura atomului de carbon, de care este fixată grupa nitro, se disting *nitro-derivați primari*, *secundari* și *terțiari*:

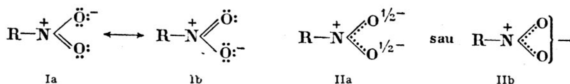




Nitro-derivații aromatici, care conțin grupa nitro direct legată de un inel aromatic, cum este nitrobenzenul, $C_6H_5NO_2$, sînt, prin natura lor, terțiari. Nitro-derivații primari și secundari derivă deci fie de la alcani și cicloalcani (nitro-derivați alifatici), fie de la hidrocarburi aromatice, dar atunci au grupa nitro legată de o catenă laterală.

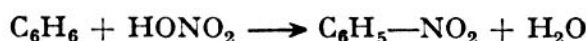
Structura grupei nitro. Atomul de azot are, în combinațiile sale, patru orbitali de legătură și grupează în jurul său maximum opt electroni. De aceea, formula teoriei clasice, cu ambii atomi de oxigen dublu legați de azot, nu este posibilă. Formula Ia, de mai jos, a teoriei electronice mai vechi (v. p. 50), cu unul din atomii de oxigen dublu legat și celălalt legat coordinativ, nu reprezintă nici ea, în mod satisfăcător, molecula reală, căci distanțele dintre atomul de azot și cei doi atomi de oxigen ar trebui să fie inegale. Măsurătorile de distanțe interatomice (în nitrometan, prin metoda difracției electronice, și în alți compuși, prin raze X) au arătat că ambii atomi de oxigen sînt la egală distanță de atomul de azot (1,22 Å), cu un unghi de 127—130° între cele două legături N—O. Pe de altă parte, dacă grupa nitro ar avea formula Ia, *p*-dinitrobenzenul ar trebui să aibă un moment electric diferit de zero, întocmai ca hidrochinona sau *p*-fenilendiamina (v. p. 111), în timp ce momentul electric al *p*-dinitrobenzenului este în realitate zero. Rezultă de aici că perechea de electroni π ai grupei nitro nu este localizată ntr-o legătură dublă adevărată, ci este egal repartizată între cele două legături N—O, care sînt

echivalente între ele (conjugare izovalentă), ceea ce se reprezintă prin două structuri limită Ia şi Ib, sau prin formule cu IIa sau IIb:



Metode de preparare. 1. *Nitrarea directă.* Se obţin nitro-derivaţi, prin reacţia acidului azotic cu hidrocarburi, atît din seria alifatică cît şi din cea aromatică; în cea din urmă, reacţia decurge însă cu mai mare uşurinţă şi are aplicaţii mult mai numeroase.

a. Din benzen se obţine astfel *nitrobenzenul* (Mitscherlich, 1834):



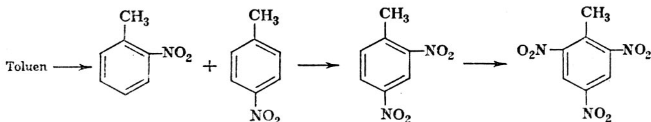
$$C_6H_6 + HONO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}NO_2 + H_2O$$

Pentru nitrarea hidrocarburilor aromatice se întrebuinţează, de obicei, un amestec de acid azotic şi acid sulfuric (acid sau amestec nitrant). Proporţia celor doi acizi, concentraţia lor şi temperatura de lucru variază de la caz la caz. Uneori, nitrarea se poate realiza numai cu acid azotic, concentrat sau diluat. Mai rar se întrebuinţează acid azotic amestecat cu acid acetic sau cu anhidridă acetică.

Grupa nitro este un substituent de ordinul II, care orientează substituţia în poziţia *meta* şi o îngreuiază. În consecinţă, introducerea unei a doua grupe nitro cere un acid nitrant mai concentrat şi temperatură mai înaltă. Se poate introduce şi o a treia grupă nitro în benzen, tot în *meta* faţă de primele două, în condiţii de reacţie şi mai energice:

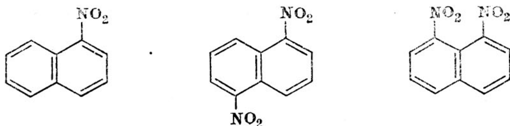
O a patra grupă nitro nu se poate introduce prin nitrare directă.

Prin nitrarea toluenului se formează un amestec compus, în cea mai mare parte, din *orto-* şi *para*-nitrotoluen şi conţinînd mici cantităţi de *m*-nitroderivat. Prin continuarea nitrării se obţine 2,4-dinitrotoluen şi în sfîrşit 2,4,6-trinitrotoluen:



Xilenii şi ceilalţi omologi ai benzenului reacţionează în mod asemănător.

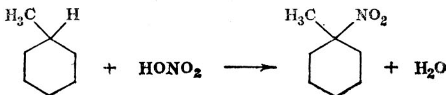
În naftalină se pot introduce grupe nitro, prin nitrare directă, numai în pozițiile α: se obține întîi α-nitronaftalina, care prin nitrare mai energică trece în 1,5- și 1,8-dinitronaftaline:



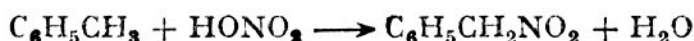
β-Nitronaftalina se prepară prin metode indirecte (v. p. 602).

Nu numai hidrocarburile aromatice pot fi nitrate direct ci și mulți alți compuși aromatici, cum sînt derivații halogenați, fenolii, aminele, aldehidele și acizii aromatici. Marele număr de produși ce se obțin, precum și posibilitățile de transformare ale acestora, fac din nitrarea directă una dintre cele mai importante metode sintetice din seria aromatică.

b. Hidrocarburile saturate, alcani și cicloalcani, pot fi de asemenea nitrate, condițiile de lucru sînt însă diferite. Se lucrează cu acid azotic diluat (10—20%), la 115—120°, în recipiente de presiune (M. I. Konovalov, 1894) sau cu acid de 50%, la 95°. Reactivitatea legăturilor C—H din hidrocarburile saturate descrește în ordinea: terțiar > secundar > primar. Astfel, metilciclohexanul dă numai un nitro-derivat terțiar:



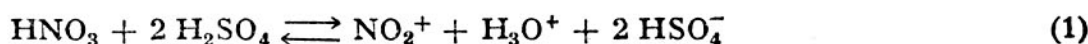
În condiții similare, toluenul se nitrează în catena laterală, dînd fenilnitrometan:



$$C_6H_5CH_3 + HONO_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2NO_2 + H_2O$$

După un alt procedeu, aplicabil la alcanii inferiori, inclusiv metanul, și la ciclohexan, nitrarea se efectuează trecînd hidrocarbura și acid azotic concentrat, în fază gazoasă, printr-un tub, la cca. 400°. Din omologii metanului pînă la C_5 se obțin, alături de nitro-derivații alcanului respectiv care constituie produsul principal al reacției, și nitro-derivații omologilor inferiori. Așa de ex., din *n*-pentan, alături de 1-, 2- și 3-nitropentani (în proporție aproape egală), se obține și 1-nitrobutan, 1-nitropropan, nitroetan și nitrometan (H. B. Hass, 1930).

Mecanismul reacțiilor de nitrare directă. 1. *a. Mecanismul nitrării heterolitice a nucleului aromatic.* Este dovedit că forma activă a agentului de nitrare al inelului aromatic este *ionul de nitroniu*, NO_2^+. Acest cation ia naștere în reacția dintre acidul azotic și acidul sulfuric (sau alți acizi tari):



$$HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2\,HSO_4^- \quad (1)$$

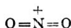
Intermediar se formează probabil ionul de nitracidiu: $HNO_3 + H^+ \longrightarrow H_2NO_3^+$, care disociază în NO_2^+ şi H_2O.

Prin măsurători crioscopice (după metoda de la p. 210) s-a dovedit că la dizolvarea acidului azotic în acid sulfuric se formează patru ioni (factor van't Hoff = 3,82), în conformitate cu ecuaţia chimică de mai sus. În timpul electrolizei acestor soluţii, acidul azotic migrează spre catod, ceea ce dovedeşte prezenţa sa sub formă de cation.

Studiul spectrelor soluţiilor de acid azotic, în acizi tari, dovedeşte prezenţa ionului de nitroniu, în concentraţie mare, în aceste soluţii. Soluţiile apoase de nitraţi şi de acid azotic prezintă o bandă de absorbţie în ultraviolet, la 300 mμ, datorită ionului de nitrat, NO_3^-. La soluţiile în acid sulfuric această bandă dispare, în schimb apare o bandă la 270 mμ, ceea ce denotă o schimbare a structurii. Informaţii mai precise dau spectrele Raman şi infraroşii. Ionul NO_2^+ fiind izoelectronic cu CO_2, este de aşteptat ca cei doi compuşi să aibă spectre mult asemănătoare, ceea ce experienţa a confirmat (J. Chédin, 1946). Soluţiile de HNO_3 în $HClO_4$ şi în H_2SO_4 prezintă în spectrul Raman o bandă de vibraţie de alungire simetrică la 1400 cm^{-1} şi în spectrul în infraroşu o bandă de vibraţie de alungire antisimetrică la 2375 cm^{-1}, mult apropiate de benzile respective ale moleculei de CO_2 (v. fig. 29, p. 97).

În sfîrşit s-au putut izola săruri de nitroniu cristalizate, de ex. un perclorat, $NO_2^+ClO_4^-$ (Hantzsch; Hammett; Hughes şi Ingold) şi un fluoroborat, $NO_2^+BF_4^-$ (Olah). Ultimul este stabil pînă la 170° şi este un agent de nitrare foarte energic.

Prin cercetarea cu raze X a cristalelor de perclorat de nitroniu s-a dovedit că ionul de nitroniu are o formă liniară, întocmai ca molecula de bioxid de carbon:



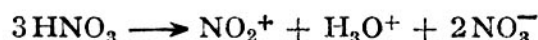
$$O=\overset{+}{N}=O$$

b. Participarea efectivă a ionului de nitroniu, la reacţia de nitrare cu amestec nitrant, reiese clar din variaţia vitezei de reacţie cu concentraţia acidului sulfuric. În H_2SO_4 de 80%, viteza de reacţie este foarte mică. Viteza creşte de cca. 1000 ori, cînd concentraţia acidului sulfuric se urcă de la 80% la 90%. Această creştere a vitezei de reacţie corespunde unei creşteri a concentraţiei ionului NO_2^+, prin deplasarea echilibrului (1) spre dreapta. În acid sulfuric de 90%, acidul azotic este în întregime transformat în ion de nitroniu. Cînd concentraţia de acid sulfuric trece de 90%, viteza de reacţie scade din nou, din cauze încă nelămurite.

c. Măsurătorile cinetice au contribuit mult la cunoaşterea mecanismului nitrării aromatice. Dacă se lucrează într-un dizolvant inert (acid acetic sau nitrometan, fără acid sulfuric), cu un exces de acid azotic atît de mare încît concentraţia să poată fi considerată constantă (exces constant), viteza de reacţie este constantă, independentă de natura şi concentraţia compusului aromatic, dacă acesta are reactivitate normală; benzenul şi toluenul reacţionează cu aceeaşi viteză (reacţie de ordinul zero):

$$v = k_0$$

Faptul că în ecuaţia cinetică nu apare concentraţia compusului aromatic dovedeşte că reacţia lentă, determinantă de viteză, este formarea ionului de nitroniu:



$$3\,HNO_3 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2\,NO_3^-$$

Ionul de nitroniu reacţionează cu compusul aromatic repede, îndată ce se formează; din cauza aceasta, el nu influenţează cinetica globală.

Dacă în loc de benzen sau toluen se nitrează în aceleaşi condiţii (exces constant de HNO_3) un compus aromatic mai puţin reactiv, de ex. clorbenzen, reacţia prin care se consumă ionul NO_2^+ devine lentă şi acest ion poate atinge în soluţie o anumită concentraţie de echilibru, mică, dar constantă. În acest caz, viteza de reacţie este proporţională cu concentraţia compusului aromatic (reacţia este de ordinul I):

$$v = k_1[ArH]$$

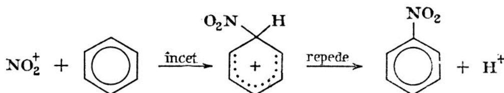
Dacă, în sfîrşit, nitrarea se efectuează într-un amestec de acid sulfuric şi acid azotic, în care acidul azotic este în întregime transformat în ioni de nitroniu, conform ecuaţiei 1 de mai sus,

atunci viteza de reacție este proporțională și cu concentrația ionului NO_2^+, care, la rîndul ei, este egală cu concentrația acidului azotic (reacție de ordinul II):

$$v = k_2[ArH][HNO_3]$$

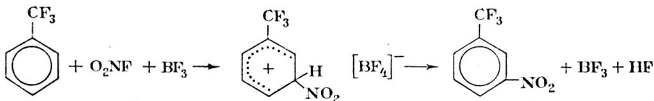
În aceste condiții, viteza de reacție este atît de mare încît ea nu mai poate fi măsurată decît numai dacă ArH este foarte puțin reactiv, ca de ex. $C_6H_5NO_2$ (C. K. Ingold și E. D. Hughes, 1950).

d. Reacția ionului de nitroniu cu hidrocarbura aromatică decurge în două etape, printr-un mecanism cu complex intermediar caracteristic pentru reacțiile de substituție aromatică electrofilă:



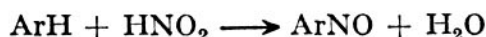
Prima etapă, adiția ionului de nitroniu, este reacția lentă, determinantă de viteză. Etapa a doua, eliminarea protonului, este o reacție rapidă, după cum rezultă din lipsa unui efect izotopic (v. p. 335).

Intermediarul ionic al reacției de nitrare aromatică a putut fi izolat, ca fluoroborat, prin tratarea trifluormetil-benzenului cu fluorură de nitril și fluorură de bor (G. A. Olah, 1958):

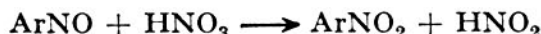


Substanța este stabilă sub —50°, dar se transformă cantitativ, peste această temperatură, în *m*-nitro-trifluormetil-benzen, fluorură de bor și acid fluorhidric.

e. Nitrare prin nitrozare preliminară. Compușii aromatici foarte reactivi, cum sînt fenolii și aminele, se nitrează printr-un mecanism diferit, și anume: prin reacție cu acid azotos se produce întîi o nitrozare, iar nitrozo-derivatul format se oxidează apoi pe socoteala acidului azotic, regenerînd acidul azotos:



$$ArH + HNO_2 \longrightarrow ArNO + H_2O$$



$$ArNO + HNO_3 \longrightarrow ArNO_2 + HNO_2$$

2. *Mecanismul nitrării homolitice a hidrocarburilor saturate.* Numeroase simptome indică un mecanism prin radicali liberi. Nitrarea în fază gazoasă este accelerată de mici adaosuri de O_2, Cl_2 sau Br_2, care fără îndoială au rolul de promotori în reacția inițială de formare a radicalilor liberi R·, din hidrocarbura RH. De asemenea, reacția este accelerată de $Pb(C_2H_5)_4$ care, după cum se știe, formează radicali C_2H_5· prin descompunere termică. Nitrarea în fază gazoasă poate fi efectuată și cu hipoazotidă, în loc de acid azotic. Reacția este întîrziată de NO, un cunoscut inhibitor al multor reacții radicalice în fază gazoasă și ea este, de asemenea, întîrziată de mărirea raportului dintre suprafața și volumul reactorului.

La nitrarea în fază lichidă, apariția de radicali liberi se manifestă prin aceea că (+)-3-metilheptanul dă, cu acid azotic de 50%, 3-nitro-3-metilheptanul racemic, iar *cis*-decalina dă, în condiții similare, 9-nitro-*trans*-decalina. Asemenea racemizări și izomerizări sterice nu pot avea loc decît în radicali liberi (H. Schechter, 1963). Formarea de nitro-derivați inferiori, la nitrarea la temperatură înaltă, se explică, de asemenea, prin formarea de radicali liberi, aceștia avînd tendința să se rupă în radicali inferiori și alchene (p. 374).

Agentul de nitrare propriu-zis este probabil hipoazotida, provenită din acid azotic (A. I. Titov, 1946). Reacţia nu este înlănţuită:

$$R—H + \cdot NO_2 \longrightarrow R\cdot + HNO_2$$

$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow R—NO_2$$

$$R\cdot + \cdot NO_2 \longrightarrow R—ONO$$

Nitriţii de alchil, care apar ca produşi secundari, sînt oxidaţi mai departe.

2. *Nitro-alcani.* Metoda clasică de laborator, pentru prepararea nitro-derivaţilor alifatici, constă în tratarea compuşilor halogenaţi reactivi, cu nitrit de argint (Victor Meyer, 1876):

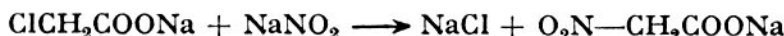
$$\underset{\text{Iodetan}}{CH_3CH_2I} + AgNO_2 \longrightarrow \underset{\text{Nitroetan}}{CH_3CH_2NO_2} + AgI$$

Alături de nitro-derivaţi se formează, în această reacţie, şi esterii acidului azotos izomeri cu ei, $C_2H_5—ONO$. Cei doi produşi sînt uşor de recunoscut: nitro-derivaţii trec prin reducere în amine, în timp ce nitriţii de alchil dau alcoolul respectiv şi amoniac. Prin metoda aceasta se obţin randamente bune numai cu compuşi halogenaţi primari.

O variantă modernă a acestei metode (N. Kornblum, 1956) foloseşte, în loc de nitrit de argint, nitrit de sodiu şi dizolvanţi, cum sînt dimetilformamida sau dimetilsulfoxidul, în care anionii, NO_2^-, slab solvataţi, sînt deosebit de activi. În acest fel se pot obţine şi nitro-derivaţi alifatici secundari.

La compuşii halogenaţi primari, reacţia decurge cu mecanism SN2, după cum arată măsurătorile cinetice, nu însă la compuşii halogenaţi terţiari, care reacţionează numai după mecanism SN1 (şi, în cazul de faţă, dau numai alchene, prin reacţii cu mecanism E1; v. şi p. 194).

Mult utilizată pentru prepararea nitrometanului în laborator este reacţia acidul monocloracetic (sub formă de sare de sodiu) cu nitrit de sodiu. Acidul nitroacetic format intermediar, neizolabil, se decarboxilează imediat, pe măsură ce se formează:



$$ClCH_2COONa + NaNO_2 \longrightarrow NaCl + O_2N—CH_2COONa$$

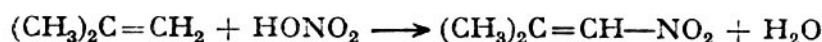
$$O_2N—CH_2—COOH \longrightarrow O_2N—CH_3 + CO_2$$

3. *Nitro-alchene* se obţin prin deshidratarea β-nitro-alcoolilor cu agenţi deshidratanţi puternici, cum sînt sulfatul acid de sodiu sau pentoxidul de fosfor:

$$HOCH_2CH_2NO_2 \longrightarrow CH_2{=}CH—NO_2 + H_2O$$

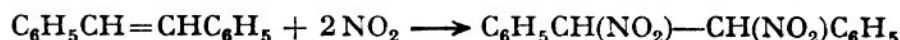
Nitro-alcoolii, necesari pentru această preparare, se formează prin condensarea aldehidelor sau cetonelor cu nitro-alcani (v. această reacţie, p. 681). Nitroetanolul, formulat mai sus, se mai poate obţine sub forma nitratului său, $O_2N—O—CH_2CH_2NO_2$, din etenă şi acid azotic conc., sau din etilenoxid şi hipoazotidă.

Izobutena poate fi nitrată direct cu acid azotic fumans:



$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HONO_2 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH{-}NO_2 + H_2O$$

4. O metodă cu aplicații restrînse, pentru obținerea unor derivați dinitrici, constă în adiția hipoazotidei la dubla legătură alchenică (v. și p. 253). Din stilben se formează 1,2-dinitro-1,2-difeniletanul:



$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + 2\,NO_2 \longrightarrow C_6H_5CH(NO_2){-}CH(NO_2)C_6H_5$$

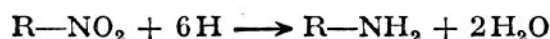
Difenilbutadiena reacționează la fel (v. p. 297), adiționînd hipoazotida în poziția 1,4. Antracenul reacționează în poziția 9,10 și dă 9,10-dinitro-9,10-dihidroantracenul.

Proprietăți fizice. Nitro-alcanii sînt lichide incolore, cu puncte de fierbere ridicate față de greutatea lor moleculară: *nitrometanul*, p.f. 101°, *nitroetanul*, 114°. Nitro-derivații aromatici sînt substanțe lichide sau solide, cu o culoare slab gălbuie. *Nitrobenzenul* are p.f. 210°, *o-nitrotoluenul* este lichid (p.f. 222°), *p-nitrotoluenul* este solid (p.t. 52°), *m-dinitrobenzenul* solid (p.t. 89°). Polinitro-derivații aromatici sînt solizi.

Nitro-derivații, în special cei aromatici, au un miros puternic de migdale amare. Sînt slab toxici.

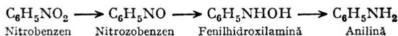
În apă, nitro-derivații sînt practic insolubili; cu alcool, eter și benzen, se amestecă în orice proporție. Sînt mai denși decît apa.

Proprietăți chimice. 1. *Reacții generale ale nitro-derivaților. Reduceri.* Cu hidrogen în stare născîndă, în soluție acidă, de ex. cu acid clorhidric și fer, staniu sau alte metale, precum și cu sulfură de amoniu (N. N. Zinin), nitro-derivații se reduc ușor și dau amine primare:



$$R{-}NO_2 + 6H \longrightarrow R{-}NH_2 + 2H_2O$$

Această reacție își face drumul peste doi produși intermediari, *nitrozo-derivații* și *derivații substituiți ai hidroxilaminei*, și poate fi reprezentată schematic, în cazul nitrobenzenului (F. Haber; E. Bamberger):



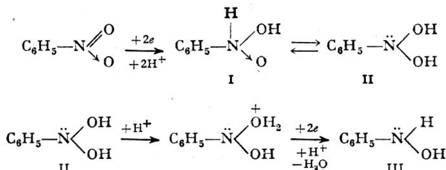
$$\underset{\text{Nitrobenzen}}{C_6H_5NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Nitrozobenzen}}{C_6H_5NO} \longrightarrow \underset{\text{Fenilhidroxilamină}}{C_6H_5NHOH} \longrightarrow \underset{\text{Anilină}}{C_6H_5NH_2}$$

Dacă se lucrează în mediu acid se formează de-a dreptul amina primară, fără să fie posibilă izolarea unuia din produșii intermediari. În mediu neutru însă, de ex. cu zinc în prezență de clorură de amoniu sau cu amalgam de aluminiu, se poate izola derivatul hidroxilaminic.

Nitrozo-derivații nu pot fi obținuți, prin reducerea directă a nitro-derivaților, decît în mod excepțional (de ex. în cazul *o,o'*-dinitrobifenilului, care dă *o,o'*-dinitrozobifenil, stabilizat prin formarea intramoleculară a unui dimer; v. p. 549).

După cercetări mai recente, intermediarul în reducerea nitrobenzenului la fenilhidroxilamină nu este nitrozobenzenul, ci N,N-dihidroxianilina (II), tautomeră cu fenilhidroxilamino-N-oxidul (I), un compus neizolabil, situat pe aceeași treaptă de oxidare ca nitrozobenzenul

(= $C_6H_5NO + H_2O$). Acest compus ia naştere prin transfer de electroni de la metal şi acceptare de protoni din soluţie şi se reduce, în continuare, în mod similar, pînă la fenilhidroxilamină (III) (E. A. Braude, R. P. Linstead, 1954):

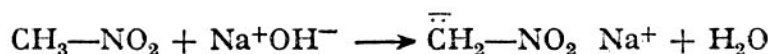


Interesantă este *reducerea electrolitică* (reducerea catodică) a nitro-derivaţilor. Dacă se efectuează reducerea nitrobenzenului în soluţie slab acetică, tamponată cu acetat de sodiu, reacţia se opreşte la fenilhidroxilamină. Potenţialul la catod (de nichel), în această soluţie, nu este suficient pentru reducerea fenilhidroxilaminei la anilină.

Dacă se efectuează reducerea electrolitică în soluţie de acid sulfuric diluat se formează *p*-aminofenol, prin transpoziţia fenilhidroxilaminei (v. p. 551).

În soluţie alcalină reducerea nitro-derivaţilor (în special aromatici) ia un curs diferit (v. cap. „Azoxi-derivaţi, azo-derivaţi şi hidrazo-derivaţi aromatici", p. 582).

2. *Reacţii specifice ale nitro-derivaţilor primari şi secundari. a. Tautomeria nitro-derivaţilor.* Nitro-derivaţii primari şi secundari, deşi sînt în aparenţă neutri (de ex. faţă de indicatorii obişnuiţi), dau naştere la săruri cu hidroxizii metalelor alcaline:



În această reacţie, nitro-derivatul elimină un proton, care este acceptat de baza HO^-. Potrivit definiţiei (p. 201), o substanţă care poate ceda un proton unei baze este un acid. Nitro-derivaţii primari şi secundari sînt deci acizi (slabi), iar reacţia de mai sus este o neutralizare. Totuşi, această reacţie se deosebeşte de neutralizarea unui acid obişnuit, care este instantanee, prin aceea că este *lentă* (are o viteză de reacţie măsurabilă). Viteza mică a reacţiei se datoreşte faptului că protonul eliminat se desprinde de la un atom de carbon şi nu de la oxigen, ca în majoritatea acizilor obişnuiţi. Acizii care se comportă astfel se numesc *pseudo-acizi.*

Formarea sării unui nitro-derivat se poate constata prin măsurarea conductibilităţii electrice. De ex., conductibilitatea soluţiei apoase a nitrometanului la 0° este extrem de mică, fiindcă acest compus este extrem de puţin ionizat. Dacă se adaugă un echivalent de $Ba(OH)_2$, conductibilitatea soluţiei are în primul moment valoarea pe care ar avea-o dacă nitro-derivatul nu ar fi prezent. Pe măsură ce se produce neutralizarea, conductibilitatea scade (dispar ioni HO^-) şi ea atinge, după cca. 15 min., valoarea caracteristică a sării de bariu a nitro-derivatului.

Numai nitro-derivaţii primari şi secundari formează săruri de sodiu. Nitro-derivaţii terţiari (printre care se numără şi cei aromatici) nu posedă atomi de hidrogen eliminabili ca protoni, la carbonul de care este legată grupa nitro. Formarea de săruri cu metalele alcaline poate deci servi pentru a distinge nitro-derivaţii primari şi secundari de cei terţiari.

Prin acidularea soluțiilor apoase ale sărurilor nitro-derivaților, cu un acid tare (de ex. HCl), ar fi de așteptat să se obțină din nou nitro-derivatul de la care s-a pornit. În realitate se formează întîi un izomer cu caracter mai acid, numit de aceea *aci-nitro-derivat* sau *acid nitronic*, care se transformă abia după cîtva timp în nitro-derivatul „normal".

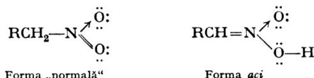
Fenomenul se prezintă caracteristic la *fenilnitrometan*, $C_6H_5CH_2NO_2$. Această substanță este un lichid neutru, insolubil în apă. Prin agitare îndelungată cu hidroxid de sodiu conc., ea se dizolvă dînd o sare, care se poate izola în stare solidă. Prin acidularea soluției acestei sări se precipită o substanță cristalizată, cu p.t. 84°, izomeră cu fenilnitrometanul (Holleman, Hantzsch, Konovalov, 1896). *aci*-Fenilnitrometanul nu este stabil: după cîtva timp (cîteva ore; la încălzire slabă, cîteva minute), cristalele se transformă în fenilnitrometan normal, lichid.

În cazul nitro-alcanilor simpli, cum sînt nitrometanul și nitroetanul, *aci*-nitro-derivații nu au putut fi izolați în stare pură, ca la fenilnitrometan, fiindcă sînt mai nestabili și se transformă mai ușor în izomerii normali. Existența lor în soluție a fost însă dovedită prin măsurarea conductibilității electrice, căci formele *aci*, fiind acizi adevărați, sînt ionizate. Așa de ex., dacă se adaugă un echivalent de HCl soluției sării de sodiu a unui *aci*-nitro-derivat, conductibilitatea este în primul moment mare, datorită *aci*-nitro-derivatului format, care este un acid tare. Conductibilitatea soluției scade însă după un anumit timp (15 min. la 0°) pînă la o valoare mică, constantă, determinată de nitro-derivatul normal și de clorura de sodiu prezente.

aci-Nitro-derivații sînt acizi relativ tari. Astfel *aci*-fenilnitrometanul se dizolvă imediat în hidroxid de sodiu, și nu încet ca forma normală. Spre deosebire de forma normală, *aci*-fenilnitrometanul se dizolvă și în carbonat de sodiu, cu degajare de CO_2.

aci-Nitro-derivații dau cu soluția de clorură ferică o colorație roșie intensă, asemănătoare cu aceea produsă de enoli și fenoli. Această reacție servește la identificarea lor.

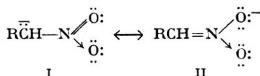
Pe baza acestei comportări se atribuie celor două forme izomere ale unui nitro-derivat (primar) următoarele formule:



Forma „normală"   Forma *aci*

Deoarece cele două forme izomere se găsesc în echilibru, ele sînt *tautomere* (p. 488).

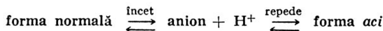
Forma normală și forma *aci* dau naștere, prin reacție cu o bază, aceleiași sări. Ca și în alte cazuri de tautomerie prototropică, *formele tautomere formează, prin pierderea unui proton, un anion comun.* Pentru structura anionului nitro-derivaților au fost luate în considerație formulele I sau II:



Aceste două formule se deosebesc numai prin locul unor perechi de electroni, nucleele atomilor aflîndu-se în aceleași poziții în ambele cazuri. Ele nu reprezintă deci două substanțe diferite, ci una și aceeași (structuri limită). Repartiția electronilor în ionul *aci*-nitro-derivaților nu este corect repre-

zentată nici prin I, nici prin II, ci este intermediară între acestea *(anion mezomer* sau *conjugat)*. În reacţiile lor, anionii conjugaţi ai *aci*-nitro-derivaţilor se comportă fie conform structurii I, fie conform II, după cum se va arăta mai departe.

Soluţiile apoase diluate ale nitro-alcanilor simpli conţin, alături de forma normală, în proporţie foarte mică, şi forma *aci*. Echilibrul între cele două forme se stabileşte prin intermediul anionului comun:



$$\text{forma normală} \underset{}{\overset{\text{încet}}{\rightleftarrows}} \text{anion} + H^+ \overset{\text{repede}}{\rightleftarrows} \text{forma } aci$$

Constanta K_i, a echilibrului formă normală $\rightleftarrows$ formă *aci*, se poate afla din constanta de aciditate, K_{ac}, a formei *aci*, şi K_n, a formei normale. Prima se determină din valoarea iniţială a conductibilităţii unei soluţii de *aci*-nitro-derivat sodat proaspăt acidulată, iar ultima din valoarea finală a conductibilităţii aceleiaşi soluţii (v. experienţa descrisă mai sus):

$$K_{ac} = \frac{[H^+]\,[\text{anion}]}{[\text{forma } aci]}$$

$$K_n = \frac{[H^+]\,[\text{anion}]}{[\text{forma normală}]}$$

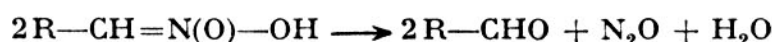
Cei doi acizi avînd un ion comun, raportul constantelor lor de aciditate este egal cu raportul dintre concentraţiile izomerilor:

$$\frac{K_n}{K_{ac}} = \frac{[\text{forma } aci]}{[\text{forma normală}]} = K_i$$

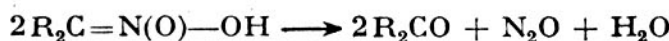
Pe calea aceasta au fost găsite următoarele rezultate (valabile pentru o soluţie apoasă diluată, la 25°):

Forma normală:	CH_3NO_2	$CH_3CH_2NO_2$	$(CH_3)_2CHNO_2$
K_{ac}	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$
K_n	$6{,}1 \cdot 10^{-11}$	$3{,}5 \cdot 10^{-9}$	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$
Proporţia de formă *aci*:			
$(K_i \cdot 100)$	0,000011 %	0,0089 %	0,275 %

b. Sărurile de sodiu ale *aci*-nitro-derivaţilor se descompun cu un exces de acid mineral rece (se toarnă soluţia sării în acid) dînd aldehide, respectiv cetone (M. Konovalov, 1893; J. U. Nef, 1894):

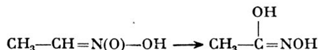


$$2R{-}CH{=}N(O){-}OH \longrightarrow 2R{-}CHO + N_2O + H_2O$$



$$2R_2C{=}N(O){-}OH \longrightarrow 2R_2CO + N_2O + H_2O$$

c. În prezenţa acizilor tari, *aci*-nitro-derivaţii primari se transformă parţial în acizi hidroxamici:



$$CH_3{-}CH{=}N(O){-}OH \longrightarrow CH_3{-}C(OH){=}NOH$$

Prin încălzirea nitro-derivaţilor primari cu acid sulfuric de 85% sau cu alţi acizi tari se elimină azotul din moleculă sub formă de hidroxilamină

și se obțin acizi carboxilici. Din nitroetan ia naștere astfel acid acetic, din 1-nitrobutan acid butiric (V. Meyer, 1873). Intermediar se formează, și în acest caz, acidul hidroxamic, care este hidrolizat apoi de acidul mineral (E. Bamberger, 1901):

$$CH_3C(OH){=}NOH + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + H_2NOH$$

Reacția aceasta a fost propusă ca metodă industrială pentru prepararea hidroxilaminei și a acizilor carboxilici inferiori, din nitro-derivații obținuți prin nitrarea alcanilor în fază gazoasă (H. B. Hass, 1939).

Mecanismul acestei reacții este următorul: sub acțiunea acidului tare, nitro-derivatul adiționează un proton. ***Compusul protonat rezultat poate elimina reversibil, fie acest proton, fie un proton de la alt atom al moleculei.*** **Se formează astfel un *aci*-nitro-derivat:**

$$R{-}CH_2{-}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \underset{}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} R{-}CH_2{-}\overset{+}{N}\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \overset{-H^+}{\rightleftarrows} R{-}CH{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

***aci*-Nitro-derivatul elimină o moleculă de apă sub acțiunea acidului și dă probabil un carbocation, care se stabilizează prin reacția cu dizolvantul apa:**

$$R{-}CH{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \xrightarrow{+H^+} R{-}CH{=}N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow \overset{+}{O}H\\ \quad H\end{smallmatrix} \xrightarrow{-H_2O} R{-}CH{=}\overset{+}{N}{=}O \longleftrightarrow R{-}\overset{+}{C}H{-}N{=}O$$

$$\xrightarrow{+H_2O} R{-}\underset{\overset{|}{{}^{+}OH_2}}{CH}{-}N{=}O \xrightarrow{-H^+} R{-}\underset{\overset{|}{OH}}{CH}{-}N{=}O \longrightarrow R{-}\underset{\overset{|}{OH}}{C}{=}N{-}OH \xrightarrow{H_2O} R{-}\underset{\overset{|}{OH}}{C}{=}O + H_2NOH$$

d. Clorul, bromul și iodul reacționează repede cu sărurile de sodiu ale nitro-derivaților, respectiv cu soluțiile acestora în hidroxizi alcalini și dau compuși halogenați, cu halogenul legat de același atom de carbon care poartă grupa nitro:

$$R_2C{=}N(O){-}O^- + Br{-}Br \longrightarrow R_2CBr{-}NO_2 + Br^-$$

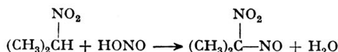
În cazul nitro-derivaților primari se obțin compuși dihalogenați, $RCBr_2NO_2$, dacă se lucrează cu un exces de halogen. Reacția aceasta servește pentru a distinge nitro-derivații primari de cei secundari.

Nitro-derivații se pot bromura și în soluție acidă. În acest caz se formează, de asemenea, intermediar *aci*-nitro-derivați, în modul arătat mai sus.

e. Nitro-derivații primari reacționează cu acidul azotos dînd *acizi nitrolici*, de ex. din nitroetan, acid etannitrolic:

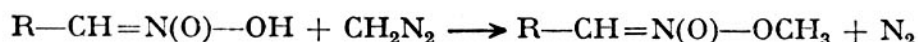
$$CH_3{-}\overset{\overset{NO_2}{|}}{CH_2} + ONOH \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{NO_2}{|}}{C}{=}NOH + H_2O$$

În mod asemănător reacţionează nitro-derivaţii secundari dînd *pseudo-nitroli* (nitrozo-nitro-derivaţi):



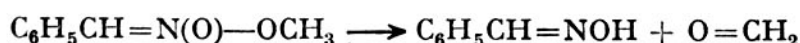
Acizii nitrolici sînt incolori şi se dizolvă în hidroxid de sodiu, formînd săruri roşii; pseudo-nitrolii au, datorită grupei nitrozo pe care o conţin, o culoare albastră şi sînt neutri. Aceste combinaţii pot servi la identificarea nitro-derivaţilor primari şi secundari. Nitro-derivaţii terţiari nu reacţionează cu acidul azotos.

f. aci-Nitro-derivaţii reacţionează repede, iar nitro-derivaţii normali reacţionează încet cu diazometan, dînd esteri ai formei *aci* (nitronaţi de metil):



Cu randamente mari se obţin nitronaţii de etil, din nitronaţi de sodiu cu fluoroborat de trietiloxoniu:

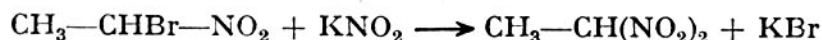
Nitronaţii de alchil se descompun uşor, la slabă încălzire, în oxime şi aldehide:



g. Nitro-derivaţii primari şi secundari se condensează cu aldehidele şi cetonele (v. cap. „Aldehide şi cetone").

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Nitrometanul*, CH_3NO_2, p.f. 101°, are pînă astăzi numai puţine întrebuinţări practice. *Triclornitrometanul*, *cloropicrina*, Cl_3CNO_2, lichid incolor cu p.f. 112°, se prepară din acid picric şi din alţi nitro-derivaţi, prin clorurare distructivă cu clorură de var. Este un toxic pulmonar (gaz de luptă).

1,1-*Dinitro-derivaţii alifatici* se obţin prin mai multe metode, de ex. prin oxidarea acizilor nitrolici sau a pseudo-nitrolilor cu oxidanţi puternici, sau prin reacţia dintre brom-nitro-derivaţi cu nitriţi alcalini:



Substanţele conţinînd grupa $—CH(NO_2)_2$ sînt acizi relativ tari. Astfel, în timp ce nitrometanul, CH_3NO_2, are, cum s-a arătat mai sus, o constantă de ionizare de ordinul 10^{-10}, dinitrometanul, $CH_2(NO_2)_2$, are o constantă de ordinul 10^{-4} şi este deci un acid de tăria acidului formic, iar trinitrometanul, $CH(NO_2)_3$, cu $K \approx 10^{-1}$, se apropie de acizii tari.

Trinitrometanul sau nitroformul formează cristale incolore şi dă soluţii incolore în dizolvanţi neionizanţi. Soluţia apoasă este însă galbenă, probabil din cauza formării anionului $C(NO_2)_2{=}NO—O^-$. Culoarea acestor soluţii devine mai palidă la adăugare de acizi tari, prin retrogradarea ionizării. Sărurile trinitrometanului sînt de asemenea galbene.

Tetranitrometanul, $C(NO_2)_4$, este un lichid incolor cu p.f. 126°, p.t. 13°. Se formează prin nitrarea distructivă a multor combinaţii organice, de ex. din anhidridă acetică şi acid azotic fumans.

Deşi s-au propus şi alte formule pentru tetranitrometan (de ex. $(O_2N)_3C—ONO$) structura simetrică este cea mai probabilă, fiindcă momentul electric al substanţei este zero. Tetranitrometanul poate fi distilat fără descompunere; amestecurile cu hidrocarburi pot însă

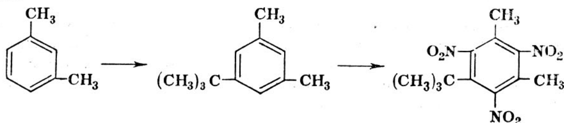
exploda violent. Tetranitrometanul formează cu alchenele combinații moleculare galben-brune, ce se utilizează pentru recunoașterea alchenelor (Ostromîslenski).

Nitroetena, $CH_2{=}CH{-}NO_2$, cea mai simplă dintre nitro-alchene (prepararea v. p. 539), este un lichid cu p.f. 98,5°, puternic lacrimogen, cu o mare tendință spre polimerizare. Din cauza conjugării cu grupa NO_2, dubla legătură a nitro-alchenelor ia parte la numeroase reacții de adiție cu reactanți nucleofili și la sinteze dien.

Nitrobenzenul, $C_6H_5NO_2$, p.f. 210°, este un lichid slab gălbui, mai dens decît apa, cu un miros puternic de migdale amare. Servește mai ales la fabricarea anilinei, a benzidinei și, sub numele de esență de mirban, ca substanță mirositoare ieftină.

2,4,6-*Trinitrotoluenul*, *trotilul*, TNT, $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$, cristale cu p.t. 81°, este unul dintre explozivii cei mai întrebuințați. Are avantajul de a fi foarte stabil și de a nu exploda decît sub influența unui exploziv inițial puternic. Poate fi manipulat fără pericol și arde, cînd este aprins, fără explozie. Fiind neutru, nu atacă recipientele metalice în care se conservă. Se întrebuințează în proiectile de artilerie sau bombe de avion, topit sau comprimat la mai multe mii de kg/cm^2 sau, amestecat cu azotat de amoniu, în explozivii de siguranță pentru mine.

Moscul sintetic este trinitro-1,3-dimetil-5-*terț*-butilbenzenul. Se prepară pornind de la *m*-xilen care se condensează cu clorura de izobutil, $(CH_3)_2CHCH_2Cl$, după schema Friedel-Crafts anormală (p. 330), și apoi se nitrează:

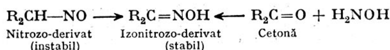


Această substanță servește, împreună cu altele cu structură similară, în parfumerie, ca înlocuitor al moscului natural, avînd un miros asemănător cu al acestuia.

În natură nu se întîlnesc decît puțini nitro-derivați. Printre aceștia se numără antibioticul *cloromicetina* (vol. II).

2. NITROZO-DERIVAȚI

Nitrozo-derivații primari și secundari sînt nestabili și de aceea puțin cunoscuți. Ei au o tendință pronunțată de a trece spontan în izonitrozo-derivați:

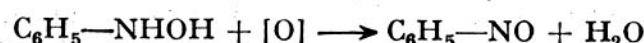


Izonitrozo-derivații sau *oximele* se mai pot obține din aldehide sau cetone și hidroxilamină. Raporturile de stabilitate sînt, după cum se vede, inversate față de nitro-derivați: la aceștia din urmă formele normale sînt cele stabile, iar formele *izo* sau *aci* sînt nestabile. Nitrozo-derivații terțiari nu se pot izomeriza în forma *izo* și sînt prin urmare stabili.

Despre izonitrozo-derivați v. cap. „Oxime".

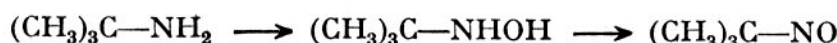
Metode de preparare. Sînt două metode mai importante pentru introducerea grupei nitrozo în molecule organice:

1. *Oxidarea* derivaților hidroxilaminici duce la nitrozo-derivați; din fenilhidroxilamină, cu dicromat de potasiu, se obține *nitrozobenzen*:



$$C_6H_5{-}NHOH + [O] \longrightarrow C_6H_5{-}NO + H_2O$$

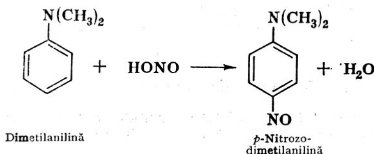
Metoda oxidativă se aplică și la aminele primare din seria alifatică, însă numai la acelea cu formula generală $R_3C{-}NH_2$, care conțin grupa amino legată de un carbon terțiar (căci celelalte dau izonitrozo-derivați). Ca agenți oxidanți servesc acidul monopersulfuric (acidul lui Caro) (E. Bamberger, 1903) și alți oxidanți donori de atomi de oxigen (ca acizii perbenzoic și peracetic) (nu duc însă la rezultatul dorit oxidanții dehidrogenanți ca acidul cromic și permanganatul). Din *terț*-butilamină se obține astfel 2-nitrozoizobutan:



$$(CH_3)_3C{-}NH_2 \longrightarrow (CH_3)_3C{-}NHOH \longrightarrow (CH_3)_3C{-}NO$$

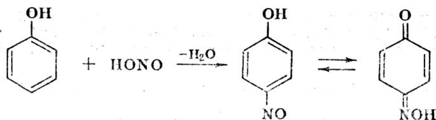
Intermediar se formează un derivat hidroxilaminic. Cu un exces de oxidant se ajunge ușor la un nitro-derivat.

2. *Nitrozarea directă*, spre deosebire de nitrare, nu reușește la hidrocarburile aromatice. Se pot însă nitroza direct unii derivați aromatici mai reactivi decît hidrocarburile, cum sînt aminele terțiare:



Nitrozodimetilanilina este, dintre toți nitrozo-derivații descriși aici, cel mai ușor accesibil și cel mai stabil.

La fel se nitrozează direct și fenolul, dînd *p-nitrozofenolul*; acesta se izomerizează însă în *chinonoxima* tautomeră:



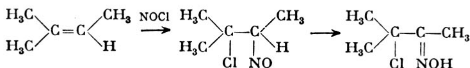
Izomerizarea aceasta se aseamănă mult cu trecerea nitrozo-derivaţilor în izonitrozo-derivaţi cu diferenţa că atomul de hidrogen nu migrează la carbonul vecin, ci în poziţia 6 a unui sistem de trei legături conjugate.

Agentul activ în reacţiile de nitrozare este ionul de nitrozoniu, NO^+, care ia naştere prin acţiunea acizilor tari asupra trioxidului de azot sau asupra acidului azotos:

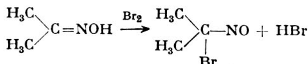
$$HNO_2 + H^+ \rightleftarrows H_2NO_2^+ \rightleftarrows NO^+ + H_2O$$

Aşa-numitele „cristale din camerele de plumb" sînt în realitate *sulfat de nitrozil*, $NO^+HSO_4^-$. De asemenea se pot obţine în stare cristalină *percloratul de nitrozil*, $NO^+ClO_4^-$, şi *fluoroboratul de nitrozil*, $NO^+BF_4^-$, care se comportă ca electroliţi în soluţie în nitrometan. Aceste săruri sînt mai stabile decît sărurile de nitroniu (p. 537); apa le hidrolizează însă, regenerînd acidul azotos şi acidul tare. Natura ionică a percloratului şi fluoroboratului de nitrozil a fost confirmată prin analiza cu raze X a cristalelor respective. Soluţiile de acid azotos în acid sulfuric conc. prezintă o frecvenţă Raman la 2330 cm^{-1}, care se datoreşte ionului NO^+. Prezenţa acestui ion în soluţia în acid sulfuric a fost dovedită, în sfîrşit, şi prin măsurători crioscopice, în mod similar ca în cazul ionului de nitroniu (Hantzsch). Măsurătorile cinetice făcute concordă cu ipoteza că ionul NO^+ este intermediarul activ în reacţia de nitrozare.

3. Prin adiţia trioxidului de azot şi a clorurii de nitrozil la alchene se formează *nitrozite* şi *nitrozocloruri* (v. p. 253). Nitrozoclorura trimetiletenei conţine o grupă nitrozo adevărată (culoare albastră); această grupă fiind însă secundară, se izomerizează cu timpul şi dă un clor-izonitrozo-derivat:

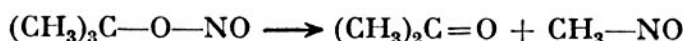


4. *Clor-nitrozo-derivaţi* şi *brom-nitrozo-derivaţi*, conţinînd grupa nitrozo alături de halogen, se obţin şi prin acţiunea clorului şi bromului asupra oximelor:



Pseudo-nitrolii (p. 545) conţin de asemenea grupe nitrozo.

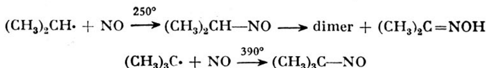
5. *Nitrozometanul* a fost obţinut prin fotoliza nitritului de *tert*-butil la temperatura camerei sau prin piroliza aceluiaşi compus, la 320°, sub presiune scăzută:



$$(CH_3)_3C—O—NO \longrightarrow (CH_3)_2C=O + CH_3—NO$$

Nitrozometanul astfel format se condensează pe o suprafaţă răcită cu aer lichid; la —78° nitrozometanul se transformă în dimerul cristalizat $(CH_3NO)_2$ (v. mai jos). Prin încălzirea acestuia peste punctul de topire (122°), el se transformă în oxima formaldehidei, $CH_2=NOH$, care însă nu este stabilă, ci trece imediat într-un trimer.

6. Este cunoscută utilizarea oxidului de azot pentru captarea radicalilor liberi (p. 183). Pe calea aceasta au fost obţinuţi nitrozo-derivaţi din radicali liberi secundari şi terţiari, rezultaţi prin descompunerea termică a compuşilor alchil-mercurici respectivi (B. G. Gowenlock, 1953):



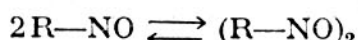
$$(CH_3)_2CH\cdot + NO \xrightarrow{250^\circ} (CH_3)_2CH—NO \longrightarrow \text{dimer} + (CH_3)_2C=NOH$$

$$(CH_3)_3C\cdot + NO \xrightarrow{390^\circ} (CH_3)_3C—NO$$

Proprietăți fizice. 1. Nitrozo-derivații hidrocarburilor simple sînt lichide foarte volatile, *intens colorate*, cei alifatici albastru-închis, cei aromatici verzi. Ei nu se pot conserva multă vreme, căci se transformă spontan, la rece, în dimeri. În stare monomeră posedă miros înțepător, neplăcut.

Culoarea, cea mai caracteristică proprietate a nitrozo-derivaților, este datorită absorbției luminii în grupa NO *(grupă cromoforă)*. Banda de absorbție din regiunea vizibilă a spectrului are, la 2-nitrozoizobutan, un maxim la lungimea de undă (λ_{max}) de 660 mμ. Această bandă este produsă de excitarea unui electron neparticipant al oxigenului la un orbital de antilegătură de nivel energetic superior (tranziție electronică $n \rightarrow \pi^*$).

2. *Dimerizare.* Între nitrozo-derivații monomeri și dimeri se stabilește un echilibru:

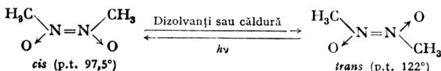


$$2R{-}NO \rightleftarrows (R{-}NO)_2$$

Dimerii nitrozo-derivaților sînt compuși cristalizați, incolori, inodori. Legătura dintre moleculele de monomer, în dimer, este slabă; ea se desface, de cele mai multe ori, la topire sau la dizolvare. Astfel, dimerul 2-nitrozoizobutanului formează cristale incolore care, încălzite într-un tubușor de punct de topire închis în flacără (altfel s-ar volatiliza), se transformă la 80—82° într-un lichid albastru. Topirea este deci însoțită de depolimerizare. La răcire, lichidul albastru se solidifică, dînd cristale incolore. Nitrozobenzenul, dimer incolor, se topește în mod similar, la cca. 68°, colorîndu-se reversibil, verde.

Scurtă vreme după ce au fost preparate, soluțiile 2-nitrozoizobutanului sînt incolore și conțin dimer (dovedit prin crioscopie în benzen). Dimerul disociază însă încet, soluția colorîndu-se. Dimerul nitrozobenzenului se depolimerizează mai ușor, chiar în momentul dizolvării. Prin introducere de substituenți (Br, NO_2, CH_3) în poziția *orto* față de grupa NO în nitrozobenzen, echilibrul în soluție este deplasat în favoarea dimerului.

Prin cercetarea cu raze X a unor dimeri cristalizați, s-a stabilit că moleculele monomerului sînt împreunate prin cei doi atomi de azot. Din faptul că există doi dimeri stereoizomeri *cis-trans* ai nitrozometanului, rezultă că legătura dintre atomii de azot este dublă (B. G. Gowenlock, 1955):



Forma *trans*, stabilă, trece în forma *cis* prin absorbție de energie radiantă; transformarea inversă are loc spontan.

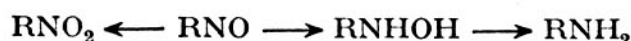
Dimerul nitrozobenzenului este cunoscut într-o singură formă *(cis)*.

Unii nitrozo-derivați, printre care se numără clor- și brom-nitrozo-derivații alifatici și *p*-nitrozodimetilanilina nu formează dimeri; ultima este verde, chiar în stare solidă (p.t. 85°).

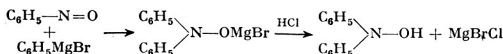
Proprietăți chimice. Nitrozo-derivații sînt mult mai reactivi decît nitro-derivații corespunzători. Ei se descompun sub acțiunea temperaturii înalte, a luminii, a acizilor și a bazelor puternice. Nu se pot conserva multă vreme.

Au fost studiați mai bine nitrozo-derivații aromatici, mai ușor accesibili.

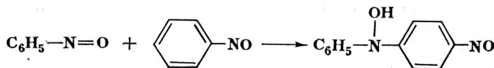
Nitrozo-derivații reprezintă un nivel intermediar de oxidare: ei pot fi oxidați (cu apă oxigenată), trecînd în nitro-derivați, și reduși în derivați ai hidroxilaminei și în amine:



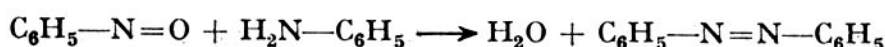
Grupa nitrozo poate adiționa numeroși compuși. Ca exemplu menționăm reacția cu derivați organo-magnezieni, cum este bromura de fenilmagneziu, care dă cu nitrozobenzenul, difenilhidroxilamina:



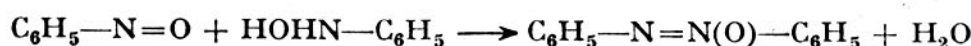
Sub acțiunea acidului sulfuric conc., nitrozobenzenul reacționează cu el însuși, trecînd în *p*-nitrozo-difenilhidroxilamină:



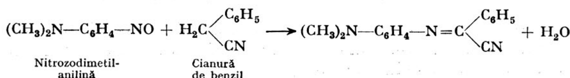
Grupa nitrozo poate lua parte și la reacții de condensare. Cu anilină se formează *azobenzenul*:



Cu fenilhidroxilamină dă naștere azoxibenzenului (p. 582):



Cu compușii care conțin o grupă CH_2 reactivă („metilen activ"), cum este cianura de benzil, se formează produși de condensare:



Reacțiile acestea se aseamănă formal cu ale aldehidelor care, și ele, conțin un atom de oxigen dublu legat de un alt atom, în grupa C=O.

3. DERIVAȚI ORGANICI AI HIDROXILAMINEI

Derivații monosubstituiți ai hidroxilaminei, cu formula generală R—NHOH, se pot obține fie prin reducerea nitro-derivaților, fie prin oxidarea aminelor primare. Din nitrobenzen se obține prin reducere cu praf de zinc, în soluție apoasă conținînd clorură de amoniu, sau cu amalgam de aluminiu în eter umed (deci în mediu neutru), *fenilhidroxilamina* (v. și p. 540):

$$C_6H_5—NO_2 + 4[H] \longrightarrow C_6H_5—NHOH + H_2O$$

Pentru oxidarea aminelor primare se întrebuințează acid persulfuric. După cum s-a spus la pagina 547, operația este greu de condus astfel încît să se oprească la nivelul de oxidare al hidroxilaminei, ci merge ușor mai departe, pînă la nitrozo-derivat și chiar la nitro-derivat.

Proprietăți. Derivații organici ai hidroxilaminei sînt substanțe reactive și nestabile; mai bine cunoscuți sînt cei aromatici. Fenilhidroxilamina este, proaspăt preparată, o substanță cristalizată, incoloră, cu p.t. 81°. Se descompune după cîteva zile de conservare, chiar în absența aerului, trecînd într-un lichid brun murdar și apă. *p*-Tolilhidroxilamina, $CH_3—C_6H_4—NHOH$, care se obține din *p*-nitrotoluen, în mod asemănător, este mai stabilă.

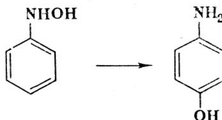
Hidroxilaminele organice, cum este fenilhidroxilamina, sînt baze slabe. Cu acizii minerali formează săruri. Ele sînt foarte autoxidabile și trec, sub influența aerului, în nitrozo-derivați, care însă se descompun mai departe:

$$C_6H_5NHOH + O_2 \longrightarrow C_6H_5NO + H_2O_2$$

Descompunerea se datorește faptului că nitrozobenzenul format se condensează cu excesul de fenilhidroxilamină și dă azoxibenzen și azobenzen (v. „Azoxi-derivați, azo-derivați și hidrazo-derivați aromatici“, p. 582), care se găsesc printre produșii reacției de autoxidare.

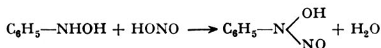
Derivații organici ai hidroxilaminei sînt, ca și substanța de bază anorganică, agenți reducători puternici. Ei reacționează la rece cu soluția amoniacală de argint și cu soluția Fehling.

Sub acțiunea acizilor anorganici diluați (acid sulfuric), derivații aromatici ai hidroxilaminei suferă o transpoziție, grupa hidroxil migrînd în poziția *para*. Din fenilhidroxilamină se formează, cu randament mare, *p*-aminofenolul:

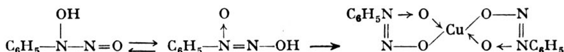


În industrie se aplică reacția aceasta fără a izola fenilhidroxilamina și anume se reduce nitrobenzenul într-o soluție puternic acidă și se obține direct *p*-aminofenolul. Reducerea se poate face și electrolitic (p. 541). Despre mecanismul acestei reacții v. p. 570.

Prin tratarea fenilhidroxilaminei cu acid azotos se formează *nitrozofenil-hidroxilamina*:



Compusul acesta dă cu ionii de cupru și de fer combinații complexe insolubile și se întrebuințează în chimia analitică, sub numele de *cupferon*, pentru dozarea acestor metale. Cupferonul reacționează în combinațiile sale cu metalele, într-o formă tautomeră:



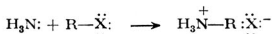
După cum se vede, combinația complexă conține două inele de cinci atomi, fără tensiune.

4. AMINE

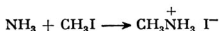
Derivații amoniacului în care atomii de hidrogen sînt înlocuiți prin radicali organici se numesc *amine*. Se disting *amine primare* ($R-NH_2$), *secundare* (R_2NH) și *terțiare* (R_3N).

Aminele formează o clasă vastă de combinații. Multe dintre ele se întîlnesc în natură sau sînt produși industriali de mare importanță.

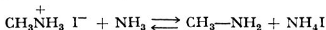
Metode de preparare 1. *Metoda alchilării directe* (A. W. Hofmann, 1850). *a.* Amoniacul reacționează cu derivații halogenați reactivi, prin intermediul perechii sale de electroni neparticipanți, dînd sarea unei amine:



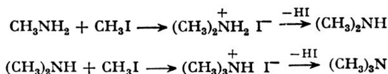
Din amoniac și iodmetan se obține *iodura de metilamoniu* (identică iodhidratului metilaminei ce se formează din metilamină și acid iodhidric):



Reacția nu se oprește aici, fiindcă între această sare de amoniu și excesul de amoniac se stabilește un echilibru în care se formează *metilamină* liberă:



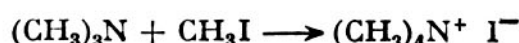
Metilamina reacţionează mai departe cu iodmetanul, trecînd în *iodura de dimetilamoniu*, care cu excesul de amoniac dă *dimetilamina*. Aceasta reacţionează apoi în mod asemănător şi dă *trimetilamina*:



$$CH_3NH_2 + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2\ I^- \xrightarrow{-HI} (CH_3)_2NH$$

$$(CH_3)_2NH + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}H\ I^- \xrightarrow{-HI} (CH_3)_3N$$

Şi trimetilamina poate reacţiona cu o moleculă de derivat halogenat spre a forma *iodura de tetrametilamoniu*, care este o *sare cuaternară de amoniu*:



$$(CH_3)_3N + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_4N^+\ I^-$$

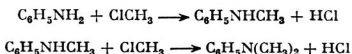
Aşadar, prin alchilarea directă a amoniacului cu un compus halogenat, se obţine un amestec de amine: primară, secundară, terţiară şi sarea cuaternară de amoniu. Din cauza aceasta, importanţa preparativă a metodei este mică.

Reacţia poate fi condusă însă în aşa mod încît să se formeze numai, sau în majoritate, fie *amina primară* (exces mare de amoniac), fie *amina terţiară* (exces de compus halogenat). În acest din urmă caz se formează şi sarea cuaternară de amoniu, care se descompune însă cînd este distilată cu hidroxid de sodiu, trecînd tot în amină terţiară (v. p. 575).

Ca exemplu pentru prima posibilitate arătată mai sus vom menţiona prepararea unei diamine primare, a *etilendiaminei*, din dicloretan şi un exces mare de amoniac:

$$ClCH_2{-}CH_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 + 2HCl$$

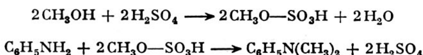
b. O variantă cu numeroase aplicaţii a metodei alchilării directe este alchilarea aminelor primare pentru a obţine amine secundare şi a acestora pentru a le transforma în amine terţiare. Se pot obţine astfel şi amine cu radicali diferiţi. Din anilină şi derivaţi halogenaţi ai metanului se formează *metilanilina* şi *dimetilanilina*:



$$C_6H_5NH_2 + ClCH_3 \longrightarrow C_6H_5NHCH_3 + HCl$$

$$C_6H_5NHCH_3 + ClCH_3 \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + HCl$$

În locul compuşilor halogenaţi se pot întrebuinţa sulfaţii de metil sau de etil. În industrie se obţine dimetilanilina prin încălzirea anilinei, în autoclave, cu alcool metilic şi puţin acid sulfuric, din care se formează intermediar sulfatul acid de metil. Acidul se regenerează necontenit:

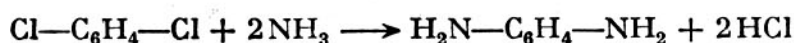


$$2CH_3OH + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3O{-}SO_3H + 2H_2O$$

$$C_6H_5NH_2 + 2CH_3O{-}SO_3H \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + 2H_2SO_4$$

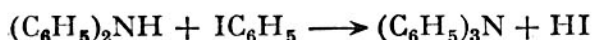
În mod asemănător se prepară dietilanilina, înlocuindu-se însă acidul sulfuric prin acid clorhidric, din cauza acţiunii deshidratante a acidului sulfuric asupra alcoolului etilic.

c. În toate aceste reacţii de alchilare nu se pot întrebuinţa, după cum s-a spus, decît compuşi cu atomi de halogen reactivi (v. p. 427). Compuşii de felul clorbenzenului sînt prea puţin reactivi spre a reacţiona cu amoniacul. Totuşi, cuprul metalic fin divizat are o curioasă acţiune catalitică: în prezenţa sa clorbenzenul se combină cu amoniacul (prin încălzire la temperatură înaltă, în autoclavă) şi dă anilină. Din *p*-diclorbenzen s-a obţinut, la fel, *p*-fenilendiamina:



$$Cl—C_6H_4—Cl + 2NH_3 \longrightarrow H_2N—C_6H_4—NH_2 + 2HCl$$

Tot în prezenţa cuprului se obţine *trifenilamina*, din difenilamină şi iodbenzen:

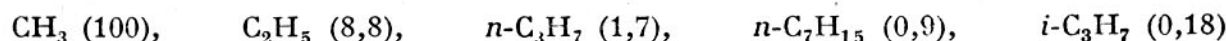


$$(C_6H_5)_2NH + IC_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_3N + HI$$

d. Mecanismul reacţiei de alchilare a aminelor este acela al unei reacţii de substituţie de tip SN2:

$$(C_2H_5)_3N: + R—I \longrightarrow (C_2H_5)_3\overset{+}{N}—R + I^-$$

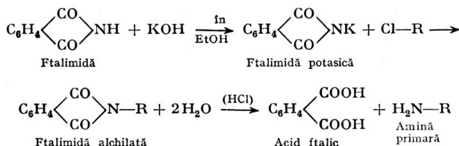
Cinetica este de ordinul II, vitezele relative de reacţie ale diferitelor ioduri de alchil (în acetonă, la 100°) fiind (după Menşutkin):



CH_3 (100), C_2H_5 (8,8), n-C_3H_7 (1,7), n-C_7H_{15} (0,9), i-C_3H_7 (0,18)

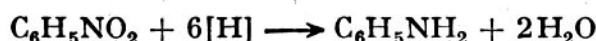
Aceasta este tocmai succesiunea variaţiei vitezei, cu natura alchililor, în reacţii cu mecanism SN2 (p. 430). Cercetarea nu a putut fi extinsă la iodura de *terţ*-butil, din cauza formării aproape exclusive de alchenă, o reacţie secundară ce decurge abundent şi la alchilii secundari (p. 194).

2. O variantă a metodei alchilării, ducînd la amine primare pure, constă în condensarea ftalimidei potasice cu derivaţi halogenaţi (S. Gabriel, 1887). Ftalimida substituită, obţinută astfel, se hidrolizează prin fierbere cu acid clorhidric:

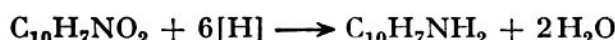


Acetanilida, $C_6H_5—NHCOCH_3$, tratată cu sodiu metalic, în soluţie de xilen, dă o combinaţie sodată, $C_6H_5—N(Na)COCH_3$, care dă, cu ioduri de alchil, alchil-aniline acetilate, $C_6H_5—NRCOCH_3$, din care se obţin, prin hidroliză cu acizi, monoalchil-aniline, $C_6H_5—NHR$.

3. *Prin reducerea nitro-derivaţilor* se formează amine primare. Metoda se aplică cu egală uşurinţă la nitro-derivaţii alifatici şi aromatici, dar serveşte mai ales la prepararea aminelor primare aromatice, fiindcă nitro-derivaţii aromatici de la care se porneşte sînt uşor accesibili. Din nitrobenzen se obţine *anilina*, din α-nitronaftalină, *α-naftilamina*:



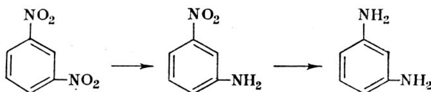
$$C_6H_5NO_2 + 6[H] \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$



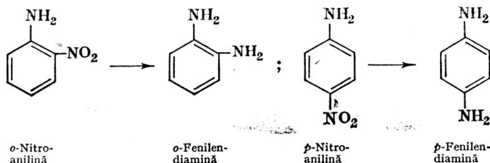
$$C_{10}H_7NO_2 + 6[H] \longrightarrow C_{10}H_7NH_2 + 2H_2O$$

Reducerea grupei nitro este o reacție care decurge ușor și se poate realiza cu cei mai feluriți agenți reducători. Cel mai obișnuit este hidrogenul în stare născîndă, adică metale (fer, staniu, zinc) și acid clorhidric, apoi hidrogenul sulfurat, sulfurile acide de sodiu și amoniu, hidrosulfitul de sodiu, triclorura de titan etc. Se poate, de asemenea, aplica metoda hidrogenării catalitice și a reducerii electrolitice.

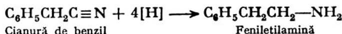
Dinitro-derivații pot fi reduși numai la una din grupele nitro sau la ambele. Astfel din *m*-dinitrobenzen se obține, cu hidrosulfură de amoniu, *m-nitroanilina*, cu staniu și acid clorhidric, *m-fenilendiamina*:



Celelalte două fenilendiamine substituite în *orto* și *para* se prepară prin reducerea nitroanilinelor corespunzătoare:



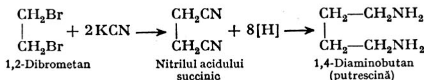
4. *Reducerea nitrililor* se realizează cu sodiu metalic și alcool și duce tot la amine primare:



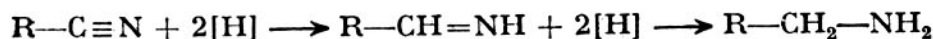
$$C_6H_5CH_2C{\equiv}N + 4[H] \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2{-}NH_2$$

Cianură de benzil → Feniletilamină

Metoda servește și la prepararea diaminelor alifatice, de ex. a *putrescinei*:

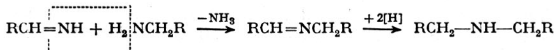


Prin reducerea catalitică a nitrililor, la cald cu nichel sau la rece cu paladiu, se obțin, alături de aminele primare, și amine secundare. Cauza este că adiția hidrogenului, la tripla legătură, se face în două etape:



$$R{-}C{\equiv}N + 2[H] \longrightarrow R{-}CH{=}NH + 2[H] \longrightarrow R{-}CH_2{-}NH_2$$

Întîi se formează *imine* (aldimine) care, fiind derivaţi ai aldehidelor, reacţionează cu aminele primare dînd produşi de condensare (baze Schiff). Acestea, la rîndul lor, se hidrogenează pînă la amina secundară:

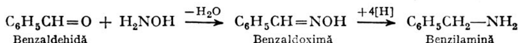


$$RCH{=}NH + H_2NCH_2R \xrightarrow{-NH_3} RCH{=}NCH_2R \xrightarrow{+2[H]} RCH_2{-}NH{-}CH_2R$$

Amidele, care sînt ca şi nitrilii derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici, se reduc însă mai greu decît aceştia. Reducerea se poate realiza catalitic, cu cupru-crom-oxid, sau cu hidrură de litiu-aluminiu:

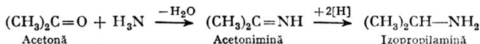
$$R{-}CO{-}NH_2 \longrightarrow RCH_2NH_2 \text{ (alături de } (RCH_2)_2NH)$$

5. *Reducerea derivaţilor funcţionali azotaţi ai aldehidelor şi cetonelor.* *a.* Aldehidele se condensează cu unii compuşi ai azotului, cum sînt hidroxilamina, hidrazina şi derivaţii acesteia, dînd compuşi azotaţi care pot fi uşor reduşi pînă la amine primare:



$$\underset{\text{Benzaldehidă}}{C_6H_5CH{=}O} + H_2NOH \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Benzaldoximă}}{C_6H_5CH{=}NOH} \xrightarrow{+4[H]} \underset{\text{Benzilamină}}{C_6H_5CH_2{-}NH_2}$$

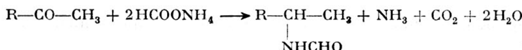
b. Prin hidrogenarea cu nichel a cetonelor în prezenţa unui exces de amoniac se obţin amine primare:



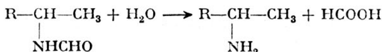
$$\underset{\text{Acetonă}}{(CH_3)_2C{=}O} + H_3N \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Acetonimină}}{(CH_3)_2C{=}NH} \xrightarrow{+2[H]} \underset{\text{Izopropilamină}}{(CH_3)_2CH{-}NH_2}$$

Amoniacul poate fi înlocuit cu amine primare, obţinîndu-se amine secundare. Hidrogenînd în mod asemănător aldehide cu amoniac, se obţin amine secundare ca produs principal.

c. Încălzind aldehide sau cetone cu formiat de amoniu sau cu formamidă, la 170°, se obţin amine formilate (R. Leuckart, 1885; O. Wallach, 1905). Reducerea se face pe socoteala unei molecule de formiat:

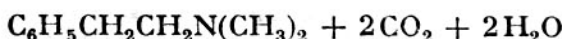


$$R{-}CO{-}CH_3 + 2HCOONH_4 \longrightarrow R{-}\underset{NHCHO}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + NH_3 + CO_2 + 2H_2O$$



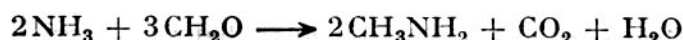
$$R{-}\underset{NHCHO}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow R{-}\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + HCOOH$$

d. Aminele primare şi secundare se metilează la încălzire cu formaldehidă (v. şi p. 703), cel mai bine în prezenţă de acid formic, de ex.:



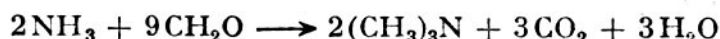
$$C_6H_5CH_2CH_2NH_2 + 2CH_2O + 2HCOOH \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2N(CH_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Prin încălzirea clorurii de amoniu cu o soluţie de formaldehidă, se obţin (variind proporţiile şi temperatura) metilamina, dimetilamina sau trimetilamina, sub formă de clorhidraţi:



$$2NH_3 + 3CH_2O \longrightarrow 2CH_3NH_2 + CO_2 + H_2O$$

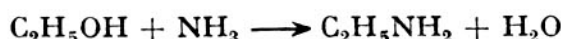
$$2NH_3 + 6CH_2O \longrightarrow 2(CH_3)_2NH + 2CO_2 + 2H_2O$$



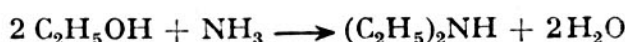
$$2NH_3 + 9CH_2O \longrightarrow 2(CH_3)_3N + 3CO_2 + 3H_2O$$

În aceste reacţii reducerea şi oxidarea sînt realizate ambele de formaldehidă.

6. *Înlocuirea hidroxilului alcoolic sau fenolic prin grupa amino. a.* Prin trecerea vaporilor de alcool, împreună cu amoniac, peste un catalizator de oxid de aluminiu, la cca. 300°, se obțin amestecuri de amine primare, secundare și terțiare:



$$C_2H_5OH + NH_3 \longrightarrow C_2H_5NH_2 + H_2O$$

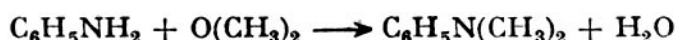


$$2\,C_2H_5OH + NH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2NH + 2\,H_2O$$

$$3\,C_2H_5OH + NH_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3N + 3\,H_2O$$

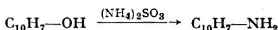
Aceasta este probabil metoda cea mai avantajoasă pentru obținerea aminelor inferioare. Amestecul de amine se separă prin distilare pe coloane eficace.

b. Aminele primare se pot alchila prin trecerea lor, în stare de vapori, cu vapori de alcool, peste oxid de aluminiu la cca. 250°. Dimetilanilina se obține cu randament cantitativ folosind ca agent de metilare eterul metilic:



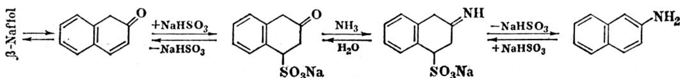
$$C_6H_5NH_2 + O(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2O$$

c. Prin încălzirea β-naftolului, cu o soluție apoasă de sulfit de amoniu sau cu bisulfit de sodiu și amoniac sub presiune, la 150°, deci în condiții relativ blînde, se obține β-naftilamină cu randament mare (H. T. Bucherer, 1904). Din α-naftol se obține în aceste condiții α-naftilamină:



$$C_{10}H_7{-}OH \xrightarrow{(NH_4)_2SO_3} C_{10}H_7{-}NH_2$$

Reacția decurge printr-o adiție a bisulfitului de sodiu care duce la un derivat sulfonic, izolabil, al β- sau α-tetralonei; din acesta, prin intermediul unei cetimine, se obține amina respectivă (A. Rieche, H. Seeboth, 1960):

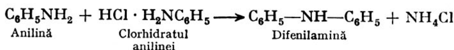


Toate reacțiile sînt reversibile; din naftilamină în prezență de bisulfit și apă se obține naftolul corespunzător.

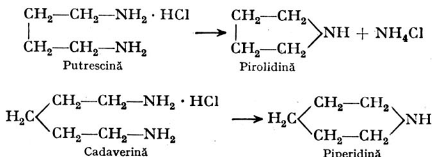
Reacția aceasta se aplică în industrie, pe scară mare, pentru fabricarea β-naftilaminei. Această amină nu se poate obține printr-o metodă analoagă celei indicate mai sus pentru α-naftilamină, fiindcă prin nitrarea naftalinei nu se formează decît α-nitronaftalină (v. p. 536).

Și fenolii polihidroxilici, cu hidroxilii în poziția *meta*, cum sînt resorcina și floroglucina, sînt accesibili reacției Bucherer. Prima dă *m*-fenilendiamina, cea de-a doua 1,3,5-triaminobenzenul.

7. *Metode pentru prepararea aminelor secundare. a.* Prin încălzirea aminelor primare cu clorhidraţii lor (respectiv cu cantitatea necesară de acid clorhidric) la 300°, se formează amine secundare:

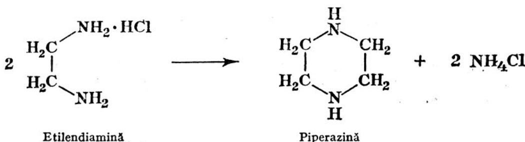


Metoda poate servi şi pentru prepararea aminelor secundare ciclice, pornind de la diamine alifatice. Din 1,4-diaminobutan (putrescina) şi 1,5-diaminopentan (cadaverina) se obţin amine ciclice:

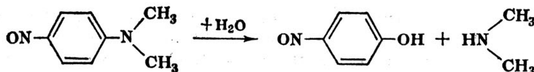


Aceste amine ciclice sînt importante şi prin relaţiile lor cu anumiţi compuşi fundamentali heterociclici: pirolidina se obţine din *pirol*, iar piperidina din *piridină*, prin hidrogenare (vol. II).

Etilendiamina se ciclizează şi ea în condiţiile acestei reacţii. Nu se obţine însă un inel de trei atomi ci, în concordanţă cu teoria tensiunii, un compus cu un inel de şase atomi:



b. O metodă specială pentru prepararea dimetilaminei şi a dietilaminei se bazează pe o hidroliză a nitrozodimetilanilinei, respectiv a nitrozodietilanilinei, la fierbere cu hidroxid de sodiu. Grupa nitrozo activează grupele de atomi situate în poziţia *para*. Alături de amina secundară se formează nitrozofenolul:



8. *Alte metode.* Dintre reacţiile de formare ale aminelor primare mai au importanţă, ca metode generale preparative: degradarea lui Hofmann a amidelor şi degradarea lui Curtius a azidelor, care vor fi descrise în alt

loc (p. 829 şi 837). Însemnătatea acestor metode rezidă în faptul că pornesc de la acizi care sînt uşor accesibili. O altă reacţie cu caracter general este transpoziţia Beckmann a cetoximelor (p. 733).

Proprietăţi fizice. Aminele inferioare sînt substanţe gazoase, cele mijlocii, lichide, cele superioare, solide. Primele au un miros asemănător cu al amoniacului, la cele mijlocii apare şi un miros neplăcut de peşte.

Tabela 34 a

Amine alifatice

Amine primare	p. f.	Amine secundare	p. f.	Amine terţiare	p.f.
Metilamină	—6,7°	Dimetilamină	+7,3°	Trimetilamină	+2,9°
Etilamină	+16,6	Dietilamină	55,5	Trietilamină	89
n-Propilamină	49	Di-*n*-propilamină	109,2	Tri-*n*-propilamină	156,5
n-Butilamină	77,8	Di-*n*-butilamină	159	Tri-*n*-butilamină	216,5

Termenii gazoşi de la începutul seriei alifatice se dizolvă uşor în apă, cu degajare de căldură, ca amoniacul. La termenii mai înalţi ai seriei, solubilitatea scade, cu cît radicalul organic este mai mare. Aminele aromatice sînt numai parţial solubile în apă; soluţia saturată a anilinei, la 20°, conţine 3,4% din această substanţă.

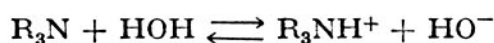
Tabela 34 b

Amine aromatice

		p. t.	p. f.
Anilină	$C_6H_5NH_2$	—6,2°	+184,4°
***o*-Toluidină**	$CH_3C_6H_4NH_2$	—24[1]	199,7
***m*-Toluidină**	—	—31,5	203,3
***p*-Toluidină**	—	+45	200,3
Metilanilină	$C_6H_5NHCH_3$	—57	196
Dimetilanilină	$C_6H_5N(CH_3)_2$	+2,5	194
Difenilamină	$C_6H_5NHC_6H_5$	+52,9	302
Trifenilamină	$(C_6H_5)_3N$	126,5	365
α-Naftilamină	$C_{10}H_7NH_2$	50	300,8
β-Naftilamină	—	112	306,1

[1] şi —16° (dimorfism)

Proprietăți chimice. 1. *a. Bazicitatea aminelor.* În soluție apoasă aminele formează, ca și amoniacul, hidroxizi complet ionizați:



$$R_3N + HOH \rightleftarrows R_3NH^+ + HO^-$$

Constanta de bazicitate, K_b, calculată conform legii maselor din concentrațiile substanțelor luînd parte la reacție:

$$K_b = \frac{[R_3NH^+][HO^-]}{[R_3N]}$$

este o măsură a bazicității aminei, dar exprimă totodată și tendința aminei de a reacționa cu apa, după ecuația de mai sus (despre constanta de bazicitate v. și p. 203).

Conform teorei electronice, hidroxizii aminelor sînt complet ionizați fiindcă atomul de azot din ionul de amoniu are numai patru orbitali (sp^3 hibridizați, cu orientare tetraedrică) și prin urmare nu poate grupa decît opt electroni în jurul său; nu pot exista deci hidroxizi neionizați de tipul R_4NOH, cu azot „pentavalent".

Hidroxizii aminelor, întocmai ca și hidroxidul de amoniu, nu sînt stabili în stare pură, la temperatura obișnuită, fiindcă echilibrul formulat mai sus se deplasează spre stînga, cînd se concentrează soluția.

b. La temperatură joasă (—80°) se pot izola *hidrați ai aminelor* cristalizați, care se descompun la încălzire. În aceștia, amina este legată de apă prin legături de hidrogen, $R_3N \cdots HOH$. Asemenea hidrați există și în soluțiile apoase ale aminelor. Concentrația lor scade cu creșterea temperaturii.

Independent de existența acestor compuși moleculari, este evident că bazicitatea mică a aminelor în soluție apoasă (concentrația mică a ionului HO^-) se datorește faptului că o mare parte din amină este conținută în soluție în formă liberă, nelegată de un proton. Stabilitatea sărurilor de amoniu este însă determinată, după cum se știe, de tăria acidului respectiv. Așadar, concentrația mică a ionului R_3NH^+ (egală cu a ionului HO^-), în soluție apoasă, se datorește faptului că H_2O este un acid slab.

c. Bazele cuaternare de amoniu, cum este hidroxidul de tetrametil-amoniu, $(CH_3)_4N^+ \, HO^-$ sînt baze de aceeași tărie ca hidroxizii de sodiu sau de potasiu. Ele sînt complet ionizate, așa că nu ascultă de legea maselor, în modul arătat mai sus pentru amine, ci se comportă în conformitate cu teoria electroliților tari. Hidroxizii de tetraalchil-amoniu se pot izola cristalizați (v. p. 575).

d. După cum se vede din tabela 35, aminele alifatice sînt baze mai tari decît amoniacul. Caracteristic este faptul că aminele secundare sînt baze puțin mai puternice decît cele primare și terțiare.

Aminele aromatice sînt baze mult mai slabe decît amoniacul. Spre deosebire de aminele alifatice, ele nu înălbăstresc hîrtia de turnesol. Sărurile anilinei cu acizi tari, cum sînt clorhidratul și sulfatul, sînt disociate hidrolitic în soluție apoasă, din care cauză această soluție este acidă. Cu acizi slabi, cum este acidul acetic, anilina nu formează săruri izolabile. Cînd se amestecă anilina cu acid acetic, se degajă căldură și se obține un lichid omogen, care însă, la diluare cu apă, separă anilina insolubilă, semn că acetatul este complet hidrolizat.

Difenilamina este o bază și mai slabă decît anilina: ea formează săruri numai cu acizii minerali puternici și numai în absența apei (de ex. în soluție benzenică). Difenilamina se dizolvă de ex. în acid sulfuric concentrat, sub

formă de sulfat; cînd se diluează această soluție cu apă, sarea se hidrolizează complet și se separă amina liberă insolubilă.

Trifenilamina nu are proprietăți bazice și nu formează săruri nici cu acizii tari.

După cum se vede, natura și numărul radicalilor din molecula unei amine sînt hotărîtoare pentru bazicitatea ei: resturile alifatice măresc bazicitatea, cele aromatice o micșorează. Aceste acțiuni contrarii se pot întîlni și în aceeași moleculă. Astfel, *dimetilanilina* și *dietilanilina*, în special cea din urmă, sînt baze mai puternice decît anilina (v. tabela).

e. Bazicitatea unei amine este o măsură a tendinței perechii de electroni neparticipanți ai atomului de azot de a fixa un proton (p. 201). Bazicitatea mare a aminelor alifatice (în comparație cu a amoniacului) se datorește efectului inductiv, respingător de electroni, al grupelor alchil (p. 51), datorită căruia densitatea de electroni la atomul de azot este mărită.

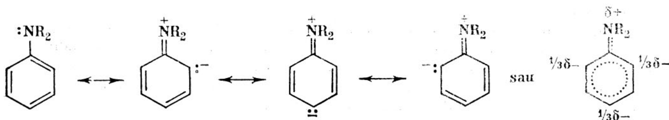
Acest efect explică în mod natural creșterea bazicității în seria: $NH_3 < RNH_2 < R_2NH$, nu explică însă scăderea bazicității la trecerea: $R_2NH > R_3N$. Scăderea bazicității la amina terțiară (în raport cu amina secundară cu aceiași alchili) a fost atribuită unui efect steric (H. C. Brown). După cum se arată mai departe (p. 580), aminele au configurația unei piramide cu bază triunghiulară sau, ceea ce este același lucru, a unui tetraedru, cu atomul de azot în centru și un vîrf vacant (ocupat de electronii neparticipanți). Cînd se formează sarea de amoniu, acest vîrf al tetraedrului se ocupă cu un proton, iar cei trei substituenți (care în amină erau puțin deviați de la poziția tetraedrică prin respingeri reciproce) sînt forțați să se apropie, adoptînd o configurație mai apropiată de cea tetraedrică. Prin aceasta se creează în moleculă o tensiune care se opune formării ionului de amoniu, adică micșorează bazicitatea aminei. Efectul este cu atît mai puternic, cu cît alchilii R sînt mai voluminoși și este firește mai pronunțat la aminele terțiare decît la cele secundare. Teoria aceasta nu este însă acceptată de toți autorii.

Tabela 35

Constante de bazicitate ale aminelor la 25°

Amină		K_b
Amoniac	HNH_2	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
Metilamină	CH_3NH_2	43,8 „
Dimetilamină	$(CH_3)_2NH$	52,0 „
Trimetilamină	$(CH_3)_3N$	5,5 „
Etilamină	$C_2H_5NH_2$	34,0 „
Dietilamină	$(C_2H_5)_2NH$	96,0 „
Trietilamină	$(C_2H_5)_3N$	56,5 „
Piperidină	$(CH_2)_5{>}NH$	158 „
Anilină	$C_6H_5NH_2$	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$
o-Toluidină	$CH_3C_6H_4NH_2$	2,5 „
m-Toluidină	—	4,9 „
p-Toluidină	—	11,8 „
Dimetilanilină	$C_6H_5N(CH_3)_2$	11,5 „
Dietilanilină	$C_6H_5N(C_2H_5)_2$	365 „
Difenilamină	$(C_6H_5)_2NH$	$7{,}6 \cdot 10^{-14}$

Bazicitatea mai mică a aminelor aromatice (în comparaţie cu a amoniacului) se datoreşte unui efect de conjugare p-π al electronilor neparticipanţi ai atomului de azot cu electronii π ai nucleului (v. un efect întru totul analog la fenol).



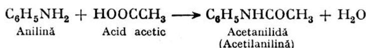
Datorită acestei deplasări de electroni (de tip E_s, v. p. 53), electronii neparticipanţi ai atomului de azot nu sînt în întregime disponibili pentru a lega un proton.

f. Sărurile aminelor sînt, ca şi majoritatea sărurilor de amoniu, solubile în apă. Există însă săruri greu solubile sau insolubile cu unii acizi complecşi, cum sînt acizii cloroplatinic şi cloroauric. Aceste săruri care, în cazul aminelor primare, au următoarele formule:

$$[PtCl_6][RNH_3]_2 \qquad [AuCl_4]\ [RNH_3]$$

servesc în chimia analitică la izolarea aminelor din soluţii şi la identificarea lor. Prin calcinare se descompun lăsînd ca singur reziduu nevolatil metalul nobil.

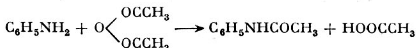
2. *Acilarea aminelor.* Prin încălzirea aminelor primare sau secundare cu acizi organici (sau prin încălzirea sărurilor obţinute din aceste amine şi acizi organici) se elimină apă şi se obţin *derivaţii acilaţi ai aminelor* (conţinînd o grupă *acil*, RCO—). Cu ajutorul acidului acetic se obţine astfel o amină acetilată:



$$\underset{\text{Anilină}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Acid acetic}}{HOOCCH_3} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Acetanilidă}\\ \text{(Acetilanilină)}}}{C_6H_5NHCOCH_3} + H_2O$$

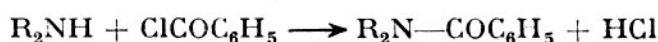
Acidul formic reacţionează în mod asemănător cu anilina, dînd *formilanilina*, C_6H_5NHCHO.

Clorurile acide şi anhidridele acizilor, cum sînt de ex. clorura de acetil, CH_3COCl, sau anhidrida acetică, $O(COCH_3)_2$, reacţionează mai uşor decît acizii, la temperatură mai joasă:



$$C_6H_5NH_2 + O\langle\begin{matrix}OCCH_3\\ OCCH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + HOOCCH_3$$

Acilarea cu cloruri acide se practică de obicei în prezenţa unei substanţe bazice, care neutralizează acidul clorhidric ce se formează în reacţie. O metodă mult întrebuinţată constă în agitarea aminei cu clorura acidă şi cu o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu (metoda Schotten-Baumann, v. p. 492). Metoda se aplică mai ales în cazul clorurilor acide care se hidrolizează mai greu, cum este *clorura de benzoil*:

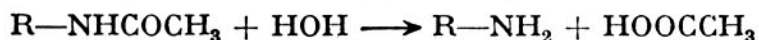


$$R_2NH + ClCOC_6H_5 \longrightarrow R_2N{-}COC_6H_5 + HCl$$

O metodă mai blîndă constă în tratarea aminei cu clorura acidă, în mediu anhidru, de ex. în eter uscat, în prezența unei amine terțiare, cum este piridina, care are de asemenea rolul de a lega acidul clorhidric format.

Numai aminele primare și secundare pot fi acilate; cele terțiare nu posedă la azot un atom de hidrogen înlocuibil.

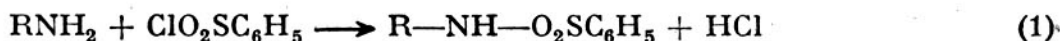
Aminele acilate sînt substanțe din clasa amidelor. Ele nu au caracter bazic ca aminele, ci sînt practic neutre. Prin fierbere cu acizi sau cu baze, în soluție apoasă, ele pot fi hidrolizate regenerînd amina:



$$R{-}NHCOCH_3 + HOH \longrightarrow R{-}NH_2 + HOOCCH_3$$

Aminele acilate sînt adesea substanțe solide, frumos cristalizate. Acilarea poate servi, în acest caz, pentru purificarea aminei, transformînd-o într-un derivat solid care se poate recristaliza. Faptul că derivatul acilat are un punct de topire bine determinat servește și pentru caracterizarea aminei. Acilarea unei grupe NH_2 sau NH dintr-o combinație servește apoi pentru a o proteja, cînd se supun alte grupe din moleculă unor reacții energice, care ar ataca grupa amino, cum sînt oxidarea, halogenarea etc. După efectuarea acestor reacții, grupa amino poate fi regenerată, prin hidroliză.

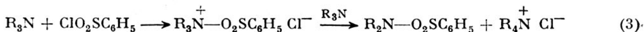
Acilarea servește și pentru separarea unui amestec de amine primare, secundare și terțiare, cum este de ex. cel obținut prin alchilarea amoniacului cu un derivat halogenat. În realizarea acestei separări dă rezultate bune acilarea cu clorurile acizilor sulfonici, de ex. a acizilor benzensulfonic, *p*-toluensulfonic sau α-naftalinsulfonic (metoda Hinsberg):



$$RNH_2 + ClO_2SC_6H_5 \longrightarrow R{-}NH{-}O_2SC_6H_5 + HCl \qquad (1)$$

$$R_2NH + ClO_2SC_6H_5 \longrightarrow R_2N{-}O_2SC_6H_5 + HCl \qquad (2)$$

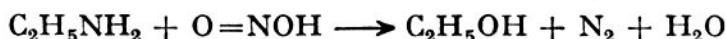
Spre deosebire de clorurile acizilor carboxilici, sulfoclorurile pot reacționa și cu aminele terțiare:



$$R_3N + ClO_2SC_6H_5 \longrightarrow R_3\overset{+}{N}{-}O_2SC_6H_5\ Cl^- \xrightarrow{R_3N} R_2N{-}O_2SC_6H_5 + R_4\overset{+}{N}\ Cl^- \qquad (3)$$

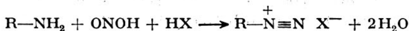
Din această cauză, la aplicarea metodei Hinsberg trebuie să se lucreze în condiții în care reacția 3 să fie evitată. Sulfamidele obținute sînt insolubile în acizi diluați și pot fi separate, datorită acestei proprietăți, de amina terțiară bazică, solubilă în acizi. Sulfamida primară este *acidă*, căci hidrogenul de la atomul de azot poate fi înlocuit prin metale, dînd săruri de forma $RNNaO_2SC_6H_5$. În consecință, sulfamida primară se dizolvă în hidroxid de sodiu și se separă astfel de derivatul aminei secundare, care este neutru. Prin hidroliza sulfamidelor se regenerează apoi amina primară sau secundară, pură.

3. *Acțiunea acidului azotos. a.* Cu *aminele primare* alifatice acidul azotos reacționează dînd alcoolul corespunzător (v. p. 444):

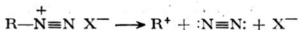


$$C_2H_5NH_2 + O{=}NOH \longrightarrow C_2H_5OH + N_2 + H_2O$$

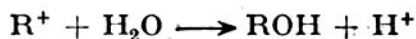
Intermediar se formează, cu mare probabilitate, o sare de diazoniu neizolabilă, care se descompune prin eliminarea unei molecule de azot, cu formarea unui carbocation:



$$R{-}NH_2 + ONOH + HX \longrightarrow R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\ X^- + 2H_2O$$



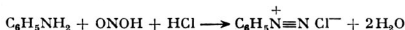
$$R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N\ X^- \longrightarrow R^+ + :N{\equiv}N: + X^-$$



$$R^+ + H_2O \longrightarrow ROH + H^+$$

O dovadă puternică în sensul acestui mecanism îl constituie faptul că reacția este adesea însoțită de transpoziții moleculare, care nu pot avea loc decît în carbocationul intermediar (v. p. 471).

În reacția aminelor primare aromatice cu acid azotos, în soluție acidă, se formează *săruri de diazoniu*:



$$C_6H_5NH_2 + ONOH + HCl \longrightarrow C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N\ Cl^- + 2H_2O$$

care se pot izola (v. „Diazo-derivați aromatici"). Prin încălzirea soluțiilor apoase ale acestor săruri, se obține fenol și azot molecular (p. 600). Rezultatul final este deci același ca la aminele alifatice.

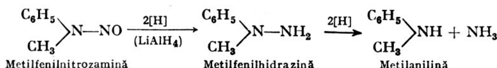
Reacția aminelor primare cu acidul azotos poate servi și ca metodă analitică pentru dozarea grupei NH_2. Se măsoară gaz-volumetric azotul degajat în reacție (metoda van Slyke).

b. Aminele secundare, atît cele alifatice cît și cele aromatice, reacționează ușor cu acidul azotos, dînd *nitrozamine*:

$$\underset{\text{Dimetilamină}}{(CH_3)_2NH} + HONO \longrightarrow \underset{\text{Dimetilnitrozamină}}{(CH_3)_2N{-}NO} + H_2O$$

Nitrozaminele sînt uleiuri incolore sau gălbui, insolubile în apă, neutre, cu miros slab înțepător.

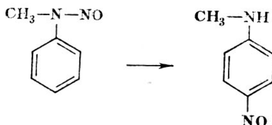
Fierte cu acizi minerali, nitrozaminele se hidrolizează și regenerează amina inițială. Cu agenți reducători ele trec în derivați disubstituiți ai hidrazinei. Astfel, din nitrozamina metilanilinei se obține *metilfenilhidrazina*:



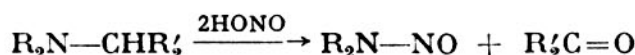
$$\underset{\text{Metilfenilnitrozamină}}{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N{-}NO} \xrightarrow[(LiAlH_4)]{2[H]} \underset{\text{Metilfenilhidrazină}}{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!N{-}NH_2} \xrightarrow{2[H]} \underset{\text{Metilanilină}}{\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!NH} + NH_3$$

Agenții reducători puternici rup legătura dintre cei doi atomi de azot și formează, alături de amoniac, amina secundară inițială.

În clasa nitrozaminelor aromatice se produce ușor migrarea grupei nitrozo de la atomul de azot la nucleu. Reacția aceasta are loc sub influența acidului clorhidric, la rece. Din metilfenilnitrozamină se formează *p*-nitrozometilanilina:



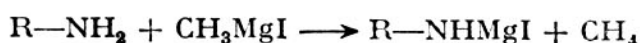
Acidul azotos reacționează cu aminele terțiare aromatice, de felul dimetilanilinei, dînd nitrozo-derivați substituiți în nucleu (p. 547). Contrar părerii general admise, și aminele terțiare alifatice dau nitrozamine, la tratare cu acid azotos în soluție slab acidă. În aceste condiții o grupă alchil se elimină de la azot:



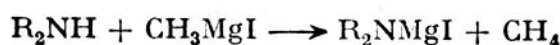
$$R_2N{-}CHR'_2 \xrightarrow{2HONO} R_2N{-}NO + R'_2C{=}O$$

În cazul aminelor terţiare aromatice, cum este dimetilanilina, se produce întîi nitrozare la nucleu şi apoi la azot, obţinîndu-se *p*-nitrozofenil-metilnitrozamina.

4. Aminele primare şi secundare conţin atomi de „hidrogen activ", care pot fi puşi în evidenţă prin reacţia Zerevitinov (p. 449):



$$R{-}NH_2 + CH_3MgI \longrightarrow R{-}NHMgI + CH_4$$



$$R_2NH + CH_3MgI \longrightarrow R_2NMgI + CH_4$$

Aminele terţiare, fireşte, nu reacţionează.

5. Aminele primare şi secundare alifatice reacţionează cu clorul şi bromul, sau cu acizii hipocloros şi hipobromos, dînd N-*cloramine* şi N-*bromamine*:

$$C_2H_5NH_2 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5NHCl \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5NCl_2$$

Aminele aromatice, tratate în mod asemănător, se oxidează sau se substituie în nucleu.

Compuşii dihalogenaţi la azot au proprietăţi explozive, mai slabe însă decît ale clorurii de azot.

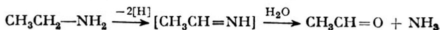
Cloraminele se comportă ca amide ale acidului hipocloros: prin hidroliză nu se formează acid clorhidric, ca atunci cînd halogenul este legat de carbon, ci acid hipocloros:

$$RNHCl + HOH \longrightarrow RNH_2 + HOCl$$

Atomul de clor se desparte deci de atomul de azot numai cu un sextet de electroni, sub formă de criptoion pozitiv. Diferenţa aceasta de comportare se oglindeşte în distanţa interatomică N—Cl, care a fost găsită, prin metoda difracţiei electronice, 1,77 Å, mult mai mare decît cea calculată din razele covalente, 1,69 Å (v. p. 86).

Cloraminele au proprietăţi oxidante şi clorurante.

6. *Oxidarea aminelor. a.* Aminele sînt sensibile faţă de agenţii oxidanţi puternici, de felul permanganatului de potasiu, care au un efect dehidrogenant şi duc, în cazul aminelor primare, la aldimine. Acestea se hidrolizează imediat, datorită apei care serveşte ca dizolvant şi dau aldehide:



$$CH_3CH_2{-}NH_2 \xrightarrow{-2[H]} [CH_3CH{=}NH] \xrightarrow{H_2O} CH_3CH{=}O + NH_3$$

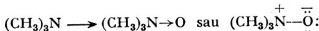
Reacţia decurge însă numai în parte după această schemă simplă, căci alături de aldehide se mai formează şi mulţi alţi compuşi. Din această cauză, reacţia nu are valoare preparativă. Trebuie să se ţină însă seamă de ea atunci cînd se supune oxidării o altă grupă dintr-o moleculă care conţine şi grupa amino. În acest caz se poate proteja grupa amino, prin acilare.

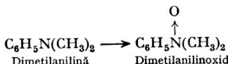
Aminele primare aromatice sînt şi ele foarte sensibile la oxidare, care atacă aici şi atomii de hidrogen ai nucleului. Se obţin, în cazul anilinei, chinonă şi coloranţi chinonici, cum este negrul de anilină (v. vol. II).

Aminele secundare, atît alifatice cît şi aromatice, dau, prin oxidare cu permanganat, hidrazine tetrasubstituite.

b. Acidul persulfuric şi peracizii organici reacţionează în alt mod decît permanganatul de potasiu, şi anume provoacă introducerea unui atom de oxigen la azot. Astfel, din aminele primare se obţin, precum s-a arătat (p.547), derivaţi ai hidroxilaminei, nitrozo-derivaţi şi nitro-derivaţi.

Prin oxidarea cu apă oxigenată a aminelor terţiare, atît aromatice cît şi alifatice, se obţin *aminoxizi*:





Aminoxizii conţin o legătură N→O, coordinativă, dipolară. Distanţa interatomică, în trimetilaminoxid, a fost găsită 1,36 Å, mult apropiată de valoarea calculată din razele atomice pentru legătura simplă N—O, în timp ce valoarea calculată pentru legătura dublă este 1,15 Å (v. p. 86). Momentul electric calculat din distanţa interatomică, după principiul cunoscut ($\mu = q \cdot r$; v. p. 102) este 6,53 D; cel găsit experimental este 5,03 D, ceea ce se consideră ca o dovadă în favoarea structurii admise.

Aminoxizii sînt baze mai slabe decît aminele terţiare corespunzătoare. Cu acizi formează săruri, care conţin cationul $[R_3N—OH]^+$; aceste săruri sînt parţial hidrolizate în soluţie apoasă. Prin tratare cu ioduri de alchil, de ex. cu CH_3I, aminoxizii dau compuşi de tipul $[R_3N—OCH_3]I$, care sînt însă sărurile unor baze tari. Cu agenţi reducători slabi ($SnCl_2$, $Na_2S_2O_3$) aminoxizii regenerează amina terţiară.

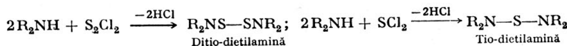
Trimetilaminoxidul formează un hidrat, $(CH_3)_3NO \cdot 2H_2O$, cu p.t. 96°. Aminoxidul anhidru, $(CH_3)_3NO$, sublimă pe la 180° şi se topeşte la 208°. Trimetilaminoxidul se găseşte printre produşii de excreţie azotaţi ai peştilor marini, nu însă ai peştilor de apă dulce.

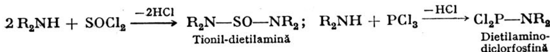
Despre descompunerea termică a aminoxizilor, v. p. 577.

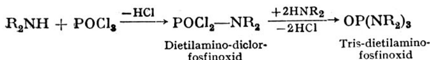
7. O reacţie specifică pentru recunoaşterea aminelor primare este transformarea lor în *izonitrili*, prin încălzire slabă cu cloroform şi hidroxid de sodiu concentrat:

Izonitrilii au un miros respingător, caracteristic (v. cap. „Derivaţii oxidului de carbon").

8. Aminele primare şi secundare reacţionează cu o serie de cloruri şi oxicloruri ale sulfului şi fosforului, în care se înlocuiesc atomi de halogen prin grupele alchil-amino sau dialchil-amino. Pornind de la dietilamină se obţin următoarele combinaţii ($R = C_2H_5$):





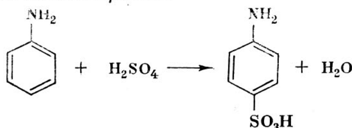


În același mod se poate înlocui cîte un atom de clor în BCl_3, $SiCl_4$ și $BiCl_3$ prin restul $N(C_2H_5)_2$. Clorura de tionil dă cu aminele primare *tionil-amine* de tipul RN=S=O.

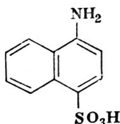
9. Importante sînt în sfîrșit reacțiile aminelor cu aldehidele și cetonele, cu sulfura de carbon și cu acidul cianic și derivații săi, după cum se va arăta în capitolele respective.

Substituția nucleului aminelor aromatice. La aminele aromatice de tipul anilinei se cunosc, în afară de reacțiile grupei funcționale, descrise mai sus, și numeroase reacții de substituție la nucleu. Grupa amino este un substituent de ordinul I, care ușurează substituția nucleului aromatic de care este legată. Ea orientează noii substituenți în pozițiile *orto* și *para*. Vom menționa cîteva din reacțiile de substituție cele mai însemnate.

Prin încălzirea anilinei cu acid sulfuric conc., la 180°, se obține acidul *p*-anilinsulfonic sau *acidul sulfanilic*:

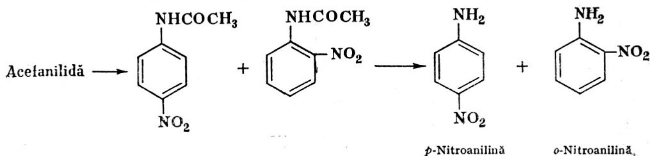


În industrie se obține acidul sulfanilic prin încălzirea sulfatului de anilină la 180—200° (procedeul „coacerii"; v. mecanismul reacției p. 571). Prin sulfonarea α-naftilaminei cu acid sulfuric fumans se formează, în mod asemănător, acidul 1-naftilamin-4-sulfonic sau *acidul naftionic.* Ambii acești acizi sînt utilizați ca intermediari în industria coloranților.



Acid naftionic

Nitrată în condițiile obișnuite, anilina suferă oxidare. Din acest motiv trebuie protejată grupa amino prin acilare. Prin nitrarea acetanilidei se formează multă *para*-nitroacetanilidă, alături de izomerul *orto.* Prin saponificarea acestor compuși se obțin cele două nitroaniline:

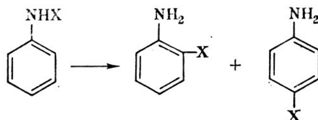


p-Nitroanilină *o*-Nitroanilină

În prezența unui exces mare de acid sulfuric se poate nitra și direct anilina. În aceste condiții nu reacționează de fapt anilina, ci ionul sării de anilină, care este mai stabil la oxidare. Se obțin *m*-nitroanilină și *p*-nitroanilină.

Anilina se halogenează ușor la nucleu. Cu brom se formează 4-bromanilina, 2,4-dibromanilina și 2,4,6-tribromanilina. Reacția se aseamănă mult cu bromurarea fenolului (p. 493).

Transpoziții moleculare de la grupa funcțională la nucleu (transpoziții aromatice). Se cunosc, în seria aromatică, numeroase transpoziții în care un atom sau o grupă de atomi migrează de la un atom de azot la nucleu, în pozițiile *orto* sau *para* față de atomul de azot:



Aceste reacții sînt mult asemănătoare cu transpozițiile de la un atom de oxigen la nucleu, observate la eterii fenolilor (p. 512).

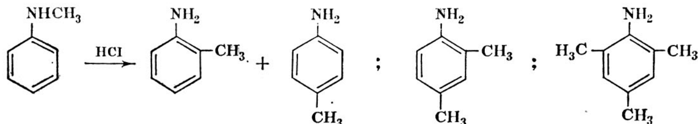
Transpozițiile de la grupa funcțională la nucleu pot fi încadrate în două clase: *transpoziții intramoleculare* și *transpoziții intermoleculare*. Numai cele dintîi sînt transpoziții în adevăratul sens al cuvîntului, adică reacții în care grupa care migrează nu părăsește nici un moment comunitatea celorlalți atomi ai moleculei. Cele din urmă sînt numai în aparență transpoziții, molecula inițială desfăcîndu-se, prin reacție cu catalizatorul, în două specii moleculare distincte, care se recombină apoi spre a da produsul de reacție, izomer cu substanța inițială. O transpoziție *intra*moleculară tipică este de ex. transpoziția benzidinică; o reacție *inter*moleculară, cu mecanism bine stabilit, este transpoziția diazoaminobenzenului (v. la „Benzidină", p. 586 și la „Diazoaminobenzen", p. 620).

Transpozițiile intramoleculare decurg în mod necesar prin stări de tranziție ciclice, în care grupa care migrează, X, este simultan legată de atomul de azot și de un atom al nucleului benzenic. În timp ce asemenea stări de tranziție sînt ușor de formulat pentru migrări în poziția *orto* (v. p. 572), ele prezintă considerabile dificultăți teoretice, cînd migrarea are loc de la azot la poziția *para*, din cauza distanței mari dintre cele două poziții (cca. 5 Å) (v. mecanismul transpoziției benzidinice).

Transpozițiile cu mecanism intermolecular se împart, la rîndul lor, în transpoziții în care grupa care migrează se desprinde de la azot sub forma unui fragment deficient în electroni, deci electrofil *(transpoziții aromatice electrofile)* și reacții în care se elimină de la azot o grupă de atomi împreună cu toți electronii lor *(transpoziții aromatice nucleofile)*. Vom descrie cîteva reacții mai importante din ambele aceste clase.

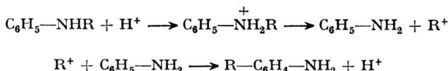
1. Dacă se încălzește (în vas închis, la 300—350°) clorhidratul sau bromhidratul unei aniline alchilate la azot, cum este N-metilanilina, se obține

un amestec de *orto-* şi *para*-toluidină (sub formă de săruri cu HCl sau HBr). Dacă aceste amine se metilează din nou la azot (p. 553) şi se supun aceluiaşi tratament, se obţine 2,4-dimetilanilina (2,4-xilidina); repetînd operaţia cu această amină, se formează 2,4,6-trimetilanilina (mesidina) (A. W. Hofmann şi C. A. Martius, 1871):



Alchilii migrează, după cum se vede, numai în poziţiile *orto* şi *para* faţă de grupa NH_2 iniţială. Mai mult de trei grupe alchil nu se pot introduce în nucleu, pe calea aceasta.

Mecanismul cel mai probabil este formarea de carbocationi intermediari, care alchilează apoi nucleul aromatic conform schemei obişnuite a substituţiei aromatice electrofile:



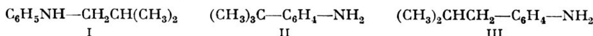
$$C_6H_5{-}NHR + H^+ \longrightarrow C_6H_5{-}\overset{+}{N}H_2R \longrightarrow C_6H_5{-}NH_2 + R^+$$

$$R^+ + C_6H_5{-}NH_2 \longrightarrow R{-}C_6H_4{-}NH_2 + H^+$$

Numeroase fapte experimentale confirmă acest mecanism.

La transpoziţia clorhidratului N-metilanilinei, formulată mai sus, se formează, alături de cele două toluidine, şi mici cantităţi de xilidină şi mesidină. Se produce deci un transfer de CH_3 la un nucleu străin şi forma cea mai plauzibilă, în care poate migra această grupă, este de cation CH_3^+. Ca produs secundar se degajă mici cantităţi de CH_3Cl sau CH_3Br. Cînd R este un alchil secundar sau terţiar, temperatura poate fi scăzută la cca. 200°, carbocationii secundari şi terţiari formîndu-se mai uşor şi fiind mai stabili.

Cînd R este un alchil diferit de metil, se formează ca produşi secundari halogenuri de alchil, RCl sau RBr, precum şi alchena corespunzînd alchilului. De asemenea s-a observat că unii alchili se izomerizează în cursul transpoziţiei. Aşa de ex. bromhidratul N-izobutilanilinei (I) dă cînd este încălzit (în afară de puţină bromură de izobutil şi de izobutenă) *p-terţ*-butilanilină (II); se produce deci o izomerizare normală 1,2 a carbocationului (W. J. Hickinbottom, 1934).



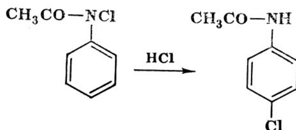
$$\underset{I}{C_6H_5NH{-}CH_2CH(CH_3)_2} \qquad \underset{II}{(CH_3)_3C{-}C_6H_4{-}NH_2} \qquad \underset{III}{(CH_3)_2CHCH_2{-}C_6H_4{-}NH_2}$$

Pe de altă parte, dacă se încălzeşte N-izobutilanilina (I) cu o clorură metalică, de ex. cu $ZnCl_2$, $CdCl_2$ sau $CoCl_2$, se obţine numai *p*-izobutilanilină (III), deci are loc o migrare fără izomerizarea alchilului şi fără formare de alchenă şi de halogenură de alchil. În aceste condiţii reacţia nu decurge deci prin carbocationi, ci probabil ea are un mecanism intramolecular, deşi rolul catalizatorului nu este încă lămurit.

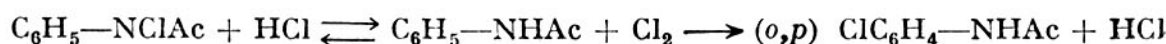
Se desprinde de aici o concluzie care se verifică şi în alte cazuri: aceeaşi reacţie poate decurge cu mecanisme diferite, în condiţii diferite.

2. Acetanilida tratată cu hipoclorit sau cu hipobromit de sodiu dă un N-clor-, respectiv un N-brom-derivat (p. 565). După încălzire la 100° sau tra-

tare cu acizi la rece, atomul de halogen se regăsește în poziția *para* (și mai puțin în poziția *orto*):



Acidul clorhidric este un catalizator specific al migrării atomului de clor, în N-cloracetanilidă, pentru a da *p*-cloracetanilidă. Și alți acizi produc transformări ale N-cloracetanilidei: cu acid bromhidric se obțin *o*- și *p*-bromacetanilide, iar cu acid iodhidric se obțin compușii iodurați similari. S-a dovedit că în reacția catalizată de acid clorhidric se formează clor liber (care poate fi izolat din soluție cu un curent de aer). Reacția decurge deci printr-o succesiune de reacții elementare, dintre care prima este o oxidare a acidului clorhidric prin clorul pozitiv al cloraminei, iar cea de-a doua o clorurare electrofilă normală a nucleului benzenic (K. J. Orton, 1912) (Ac = $COCH_3$):



$$C_6H_5\text{—NClAc} + HCl \rightleftarrows C_6H_5\text{—NHAc} + Cl_2 \longrightarrow (o,p)\ ClC_6H_4\text{—NHAc} + HCl$$

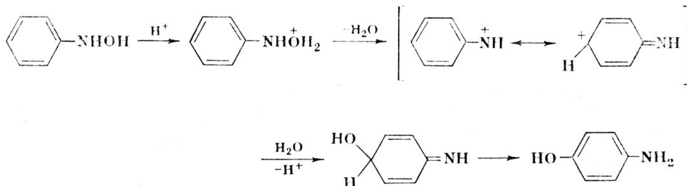
În una dintre aceste reacții are loc un atac nucleofil al unui ion de clor asupra atomului de clor din sarea N-cloracetanilidei (Ingold):

$$C_6H_5\text{—NClAc} + H^+ \longrightarrow C_6H_5\text{—}\overset{+}{N}\text{HClAc} + Cl^- \longrightarrow C_6H_5\text{—NHAc} + Cl_2$$

Măsurătorile cinetice confirmă acest mecanism. Cînd se utilizează acid bromhidric drept catalizator, reacția are un mecanism similar, dar în loc de Cl_2 se formează BrCl, care bromurează acetanilida.

În dizolvanți aprotici, cum este clorbenzenul, și în prezență de catalizatori acizi, N-halogeno-acetanilidele suferă transpoziții după un mecanism diferit, într-un singur stadiu, probabil intramolecular.

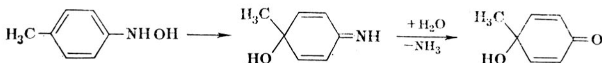
3. *Transpoziția fenilhidroxilaminei în p-aminofenol*, sub influența acizilor (p. 551), este un exemplu de transpoziție aromatică intermoleculară, după cum a arătat încă de mult E. Bamberger (1894—1925). Sub influența catalizatorului acid se elimină întîi o moleculă de apă, dînd naștere unui intermediar cu caracter de cation. Acesta reacționează cu o moleculă de apă (C. K. Ingold, 1951):



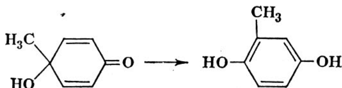
Dacă se utilizează drept dizolvant pentru acid un alcool, ROH, se obține eterul aminofenolului, $RO\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2$ (fenetidina, p. 573); dacă acidul folosit drept catalizator este HCl conc., produsul reacției este un amestec

de *o*- şi *p*-cloraniline. În prezenţă de fenol se formează *p,p'*-HOC_6H_4—$C_6H_4NH_2$, iar în prezenţa anilinei, *p*-C_6H_5NH—C_6H_4—NH_2 etc. Toţi aceşti compuşi (apa, alcoolii, fenolii, anilina) sînt reactanţi nucleofili tipici şi reacţia poate fi caracterizată ca o transpoziţie aromatică nucleofilă.

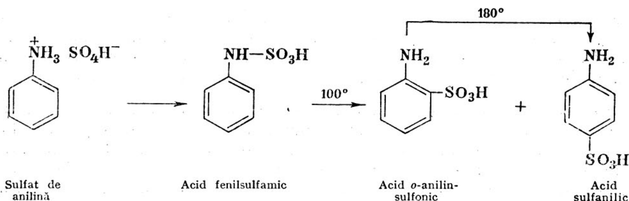
Interesantă este reacţia analoagă a *p*-tolilhidroxilaminei. Poziţia *para* fiind aici ocupată, se formează un *iminochinol*, care trece prin hidroliză în *metilchinol* sau *toluchinol* (E. Bamberger):



Acest compus (cristale incolore, p.t. 75°) are o mare tendinţă de a reveni la starea aromatică. Cu acizi minerali la rece şi cu baze la cald se produce o migrare a grupei metil, obţinîndu-se metilhidrochinonă (transpoziţie chinolică):



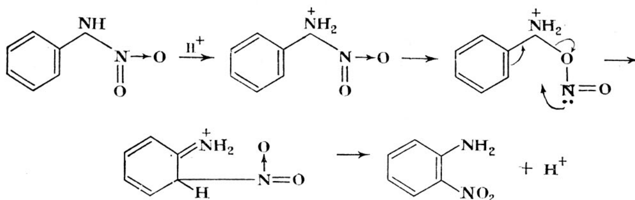
4. Reacţia prin care se obţine acidul sulfanilic (p. 567) este, de asemenea, o transpoziţie de la grupa funcţională la nucleu. S-a stabilit că sulfatul de anilină (care se formează la dizolvarea anilinei în acid sulfuric) dă la temperatură relativ joasă (100°) un amestec de 15% *acid o-anilinsulfonic* şi 85% *acid sulfanilic*. S-a bănuit încă de mult, că *acidul fenilsulfamic* este un intermediar, deşi el nu a putut fi izolat din amestecul de reacţie. Cercetări mai recente (Z. Vrba, Z. J. Allan, 1968) au arătat că acidul fenilsulfamic, sintetizat pe altă cale, dă în condiţiile de reacţie (100°) cei doi acizi anilin-sulfonici, în aceeaşi proporţie ca la sulfonarea anilinei, deci el este într-adevăr un intermediar al reacţiei:



La temperaturi mai ridicate se obţine numai acid sulfanilic. În aceste condiţii se stabileşte un echilibru între cei doi acizi anilin-sulfonici care conduce la componenta cea mai stabilă termodinamic, în acest caz acidul sulfanilic (despre reversibilitatea reacţiei de sulfonare a nucleului aromatic, v. p. 531).

5. Singurele transpoziţii aromatice cunoscute azi, despre care se poate afirma cu certitudine că au un mecanism intramolecular, sînt transpoziţia benzidinică (p. 586) şi transpoziţia fenilnitraminei.

Fenilnitramina se transformă, sub influenţa acizilor, în *o*-nitroanilină, ca produs principal (alături de puţină *p*-nitroanilină) (E. Bamberger, 1893). Mecanismul probabil al reacţiei (E. D. Hughes, 1950) este:



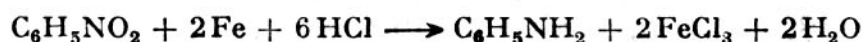
6. În perioada clasică a chimiei organice, în urma constatării că transpoziţiile moleculare de la grupa funcţională la nucleu sînt reacţii frecvente, unii autori au emis ipoteza că *toate* reacţiile de substituţie ale aminelor (şi ale altor compuşi aromatici) sînt reacţii în doi timpi: o substituţie la grupa funcţională, urmată de o transpoziţie la nucleu. Totuşi, după cum s-a arătat în alt loc (p. 567), se cunosc o serie de reacţii ale aminelor aromatice în care are loc substituţia directă la nucleu.

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Metilamina*, CH_3NH_2, (v. constantele p. 559 şi 561) este un gaz, cu miros asemănător amoniacului, de care se deosebeşte prin faptul că arde şi dizolvă suspensia de hidroxid de aluminiu în apă (este mai bazică decît amoniacul). Se găseşte, în concentraţie mică, în multe plante şi în spirtul de lemn (p. 451). Serveşte în sinteze organice, de ex. la fabricarea medicamentului adrenalina (vol. II). *Dimetilamina*, $(CH_3)_2NH$, se utilizează în mari cantităţi pentru fabricarea acceleratorilor de vulcanizare de tipul tiuram. *Trimetilamina*, $(CH_3)_3N$, se găseşte în deşeuri de peşte şi determină mirosul respingător al acestora; se formează aici prin reducerea trimetilaminoxidului sub acţiunea bacteriilor.

Dietilamina, $(C_2H_5)_2NH$, este un intermediar în fabricarea multor medicamente, între care se numără novocaina şi medicamentele antimalarice (vol. II). Aceste amine alifatice se prepară industrial prin diverse variante ale metodei 6 (p. 557), dar şi prin metodele 1 şi 4 (p. 552 şi 555).

Anilina, fenilamina, $C_6H_5NH_2$, primul termen din seria aminelor aromatice, este cea mai importantă dintre amine din punct de vedere practic. Formarea ei a fost observată prima oară la distilarea uscată a indigoului (numit în limba portugheză *anil*; O. Unverdorben, 1826). Mai tîrziu a fost găsită în gudroanele cărbunilor de pămînt (F. Runge, 1834) şi a fost preparată sintetic, întîia oară, de către N. N. Zinin (1842), prin reducerea nitrobenzenului cu sulfură de amoniu.

Anilina se prepară industrial prin reducerea nitrobenzenului cu fer şi acid clorhidric (I. A. Béchamp, 1854). Reacţia aceasta are loc şi atunci cînd se utilizează numai $^1/_{40}$ din cantitatea de acid clorhidric cerută de ecuaţia stoechiometrică:



$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 6HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2FeCl_3 + 2H_2O$$

În această reacţie are loc un transfer direct de electroni de la metal la grupa nitro; ionul negativ organic, ce ia astfel naştere, extrage protoni din apă, în timp ce ionii hidroxil formaţi dau $Fe(OH)_3$. Anilina se poate obţine şi prin reducerea catalitică sau electrolitică a nitrobenzenului.

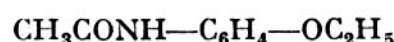
Anilina este un lichid cu p.f. 184°; proaspăt distilată este incoloră, dar se colorează la aer în galben şi apoi în brun.

Pentru a recunoaşte calitativ anilina, se foloseşte coloraţia violetă trecătoare pe care o dă soluţia ei apoasă cu hipocloritul de calciu. Mai sigură este diazotarea anilinei cu acid azotos şi transformarea derivatului diazoic într-un colorant azoic, de ex. prin cuplare cu β-naftol (v. „Diazo-derivaţi aromatici", p. 608).

Sărurile anilinei sînt uşor solubile în apă, afară de sulfat care este mai greu solubil.

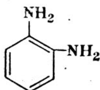
Anilina are întrebuinţări nenumărate, la fabricarea de coloranţi, medicamente, acceleratori de vulcanizare, stabilizatori pentru pulberea fără fum etc.

Inhalată în cantităţi mari, anilina este toxică. *Acetanilida*, $C_6H_5NHCOCH_3$, are proprietăţi antipiretice asemănătoare cu ale chininei naturale. Este prima substanţă sintetică la care s-au observat asemenea proprietăţi fiziologice, de aceea i s-a dat numele de *antifebrină*. Nu poate fi întrebuinţată însă ca medicament fiindcă, prin acetilare, toxicitatea anilinei nu se atenuează decît incomplet. Unii derivaţi ai anilinei sînt însă medicamente utile. Aşa sînt de ex. *fenetidina* sau *p*-aminofenetolul, $H_2N—C_6H_4—OC_2H_5$, şi *fenacetina*, sau acetilfenetidina:

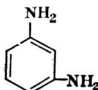

$$CH_3CONH—C_6H_4—OC_2H_5$$

Orto-, *meta-* şi *para-toluidinele*, $CH_3C_6H_4NH_2$, se prepară din nitrotoluenii respectivi, prin reducere, în mod asemănător cu anilina. Au mare însemnătate tehnică, servind ca materii prime pentru coloranţi. Aceeaşi întrebuinţare o au şi cele două *naftilamine*, a căror preparare a fost descrisă mai sus.

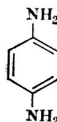
Diaminele benzenului se obţin, precum s-a arătat (p. 555), prin reducerea *m*-dinitrobenzenului sau a nitroanilinelor. Toate sînt substanţe cristalizate, mai sensibile la oxidare decît monoaminele.



o-Fenilendiamină



m-Fenilendiamină

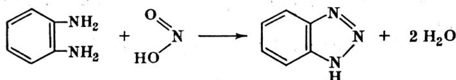


p-Fenilendiamină

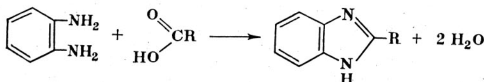
m-Fenilendiamina şi *p*-fenilendiamina, precum şi derivaţii lor metilaţi la azot sînt materii prime pentru unii coloranţi importanţi.

Un produs intermediar pentru unii coloranţi (verdele lui Bindschedler, albastrul metilen) este *dimetil-p-fenilendiamina nesim.* Substanţa aceasta se prepară din *p*-nitrozodimetilanilină, prin reducere:

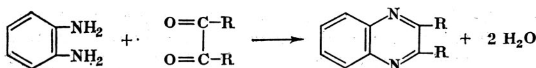
o-Fenilendiamina are o tendinţă pronunţată de a da naştere la *compuşi heterociclici*. Cu acid azotos se formează *benzotriazolul*:



De asemenea se condensează cu acizii carboxilici, dînd derivaţi ai *benzimidazolului*:

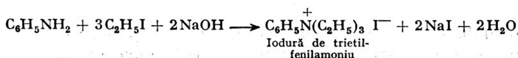


iar cu α-dialdehidele şi α-dicetonele reacţionează extrem de uşor, ducînd la derivaţi ai *chinoxalinei* (benzopirazina):



Săruri şi baze cuaternare de amoniu. 1. Aminele terţiare reacţionează cu compuşi halogenaţi reactivi, formînd săruri cuaternare de amoniu:

S-a arătat (p. 552) că amoniacul şi aminele primare şi secundare se combină cu compuşi halogenaţi reactivi, dînd naştere unui amestec de amine. Dacă în timpul tratării aminei cu derivatul halogenat se adaugă hidroxid de sodiu în cantitatea calculată, atunci transformarea aminei în sarea cuaternară de amoniu este completă. Reacţia se numeşte *alchilare totală* sau *exhaustivă* (A. W. Hofmann, 1850). Toate aminele alifatice şi cele primare aromatice pot fi alchilate total, de ex.:



Aminele secundare şi cele terţiare aromatice, de felul difenilaminei şi trifenilaminei, nu pot fi alchilate, fiindcă aceste amine sînt baze prea slabe (p. 561) şi nu reacţionează cu compuşi halogenaţi.

2. Sărurile cuaternare de amoniu se transformă în bazele respective prin tratarea soluţiei lor cu oxid umed de argint:

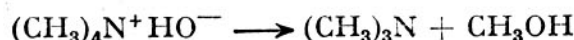
$$(CH_3)_4N^+ I^- + AgOH \longrightarrow (CH_3)_4N^+ HO^- + AgI$$

Acelaşi rezultat se poate obţine şi cu hidroxidul de potasiu, dacă se lucrează în soluţie alcoolică, în care halogenura de potasiu formată este insolubilă. În soluţie apoasă coexistă cei patru ioni.

Prin concentrarea în vid a soluţiilor bazelor cuaternare, obţinute astfel, se depun *hidroxizii de tetraalchil-amoniu*, sub formă de cristale incolore, higroscopice, foarte uşor solubile în apă.

Hidroxizii de tetraalchil-amoniu sînt baze puternice, complet disociate în ioni, grase la pipăit, asemănătoare hidroxizilor metalelor alcaline.

Bazele cuaternare de amoniu sînt, după cum se vede, mai stabile decît hidroxidul de amoniu sau hidroxizii aminelor, care nu pot fi izolaţi. Totuşi, pe la 100° se descompun şi ele. Hidroxidul de tetrametilamoniu se desface în trimetilamină şi alcool metilic:



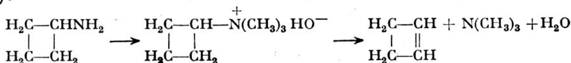
$$(CH_3)_4N^+ HO^- \longrightarrow (CH_3)_3N + CH_3OH$$

3. *Obţinerea alchenelor prin degradarea bazelor cuaternare de amoniu.* Bazele cuaternare care, în loc de radicalul metil, conţin radicali cu doi sau mai mulţi atomi de carbon dau, la descompunere termică, în loc de alcool, alchena corespunzătoare şi apă. Cînd sînt conţinuţi atît radicali metil cît şi radicali mai mari (baze cuaternare mixte), se elimină numai unul dintre aceştia din urmă. Astfel, hidroxidul de trimetiletilamoniu dă, la descompunerea termică, trimetilamină, etenă şi apă:

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}C_2H_5 HO^- \longrightarrow (CH_3)_3N + CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

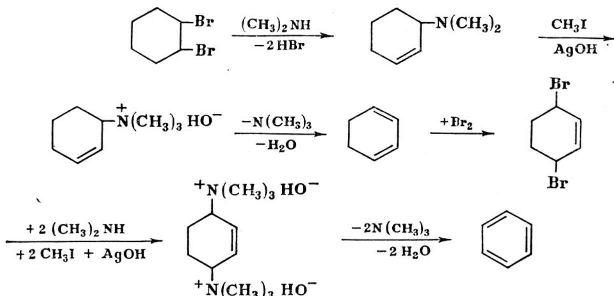
Această reacţie, cunoscută sub numele de *degradarea lui Hofmann* a bazelor cuaternare de amoniu (1881), constituie o metodă generală întrebuinţată adesea pentru obţinerea alchenelor. Vom cita aici cîteva exemple.

Ciclobutena a fost obţinută pornindu-se de la ciclobutilamină prin metilare totală şi descompunerea termică a bazei cuaternare (R. Willstaetter, 1905):



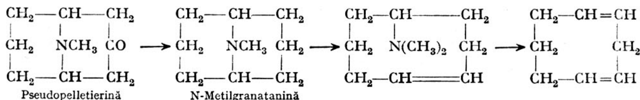
Ciclobutilamina necesară pentru această reacţie a fost preparată din amida acidului ciclobutan-carboxilic, prin reacţia de degradare a amidelor (v. p. 829). Ciclobutena s-a transformat apoi, prin hidrogenare catalitică, pentru prima oară în ciclobutan (v. p. 251). *Cicloheptanul* a fost obţinut, în mod asemănător, pornind de la cicloheptilamină, preparată, la rîndul ei, din oxima cicloheptanonei, prin reducere.

În legătură cu teoria stării aromatice s-a realizat o sinteză sistematică a ciclohexatrienei, constînd în introducerea unei a doua şi apoi unei a treia duble legături, în molecula ciclohexenei (Willstaetter şi Hatt). S-a pornit, în această lucrare, de la ciclohexenă, care a fost transformată, prin adiţie de brom, în dibromciclohexan. Etapele următoare sînt:



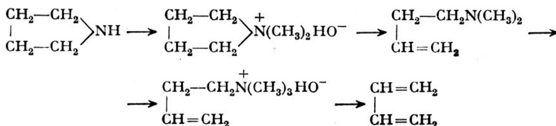
Ciclohexatriena, obţinută pe această cale, s-a dovedit a fi identică întru totul cu benzenul.

Ciclooctanul a fost preparat prima oară pornindu-se de la un produs natural, alcaloidul *pseudopelletierina*, care conţine un inel de opt atomi şi o „punte" compusă din grupa NCH_3. Prin hidrogenarea grupei cetonice din acest alcaloid se obţine N-metil-granatanina, care se supune de două ori pe rînd metilării totale şi degradării Hofmann:



Se obţine astfel ciclooctadiena care, hidrogenată catalitic, trece în ciclooctan. Pornind tot de la pseudopelletierină, prin reacţii similare, a fost obţinută, pentru prima oară, ciclooctatetraena (Willstaetter, 1911).

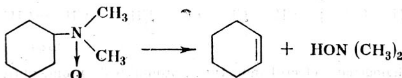
Aminele ciclice, cum sînt pirolidina şi piperidina (p. 558), trec, prin metilare totală şi degradare Hofmann, în amine terţiare nesaturate, iar la repetarea acestor operaţii, în diene. Din pirolidină se obţine astfel butadiena:



Prin tratamentul similar al piperidinei nu se poate obţine 1,4-pentandiena, cum ar fi de aşteptat, ci se formează 1,3-pentandiena sau *piperilena*:

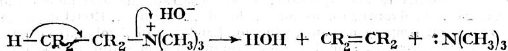
În timpul descompunerii are deci loc deplasarea unei duble legături.

4. *Descompunerea termică a aminoxizilor ducînd la alchene.* Prin încălzire la temperatură relativ joasă (120°), aminoxizii suferă o degradare termică cu formare de alchene şi dialchilhidroxilamină (A. Cope, 1955):

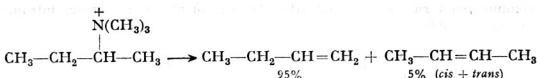


Reacţia aceasta înlocuieşte de multe ori cu succes degradarea Hofmann, pentru producerea de alchene.

5. *Mecanismul* reacţiei de degradare a bazelor cuaternare de amoniu este acela al unei reacţii de eliminare bimoleculară (E2; v. p. 194), după cum au arătat măsurătorile cinetice. Sub acţiunea ionului hidroxil (o bază puternică) se elimină un proton din poziţia β faţă de atomul de azot:



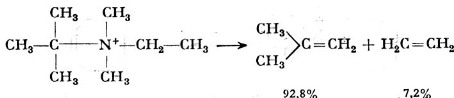
Cînd structura ionului cuaternar de amoniu este de aşa natură încît pot lua naştere mai multe alchene, se formează preferenţial alchena cu cel mai mic număr de substituenţi la dubla legătură (regula lui Hofmann), de ex.:



Regula lui Hofmann se aplică şi la reacţiile de eliminare ale altor săruri oniu, de ex. ale sărurilor de sulfoniu (p. 525).

După cum se vede, eliminarea are loc în sensul opus celui observat la compuşii halogenaţi secundari sau terţiari (regula lui Zaiţev, p. 433), unde se formează de preferinţă alchena cea mai substituită.

Regula lui Hofmann comportă excepţii importante, observate la compuşii care conţin două grupe alchil diferite capabile de a da olefine. Astfel, la descompunerea termică a următorului hidroxid de tetraalchilamoniu, din cele două olefine ce se pot forma, rezultă predominant izobutenă şi nu etenă, aşa cum ar fi de prevăzut conform acestei reguli:

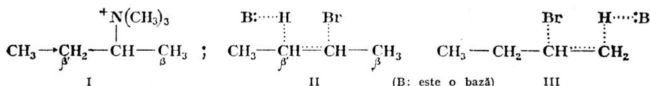


În general se poate spune că, dintre grupele alchil primare, grupa etil se elimină cel mai uşor (ca etenă), aşa cum prevede regula lui Hofmann. Cînd în moleculă se găsesc însă grupe alchil terţiare, secundare şi primare ordinea eliminării este terţiar > secundar > primar.

Regulile lui Hofmann şi Zaiţev sînt (aproximativ) valabile numai în eliminările cu mecanism E2, cum sînt eliminările din compuşi oniu şi cele din compuşi halogenaţi sub acţiunea bazelor tari.

În eliminările din ioni oniu joacă un rol hotărîtor efectul inductiv atrăgător de electroni exercitat de sarcina ionică asupra legăturilor C—H vecine. Datorită acestui efect atomul C din β

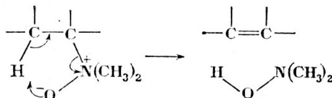
este pozitivat mai tare decît C din β′, care este negativat de efectul inductiv respingător de electroni al grupei CH_3 vecine (formula I); primul, fiind mai acid, cedează de preferință un proton bazei:



La compușii halogenați, efectul inductiv al atomului de brom, mult mai slab, este fără influență. Mersul reacției este hotărît de stabilitatea stării de tranziție, care este determinată de aceiași factori ca stabilitatea alchenei finale. Starea de tranziție II este mai stabilă decît III, din aceleași cauze pentru care 2-butena este mai stabilă decît 1-butena (2-butena are o căldură de hidrogenare mai mică decît 1-butena, este deci mai stabilă; v. p. 137) (Hughes și Ingold, 1941).

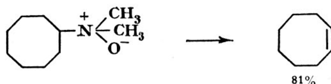
În reacțiile cu mecanism E1 (în care eliminarea are loc într-un carbocation, v. p. 195) ar fi de așteptat ca un anumit carbocation să dea totdeauna aceeași alchenă (și anume pe cea mai stabilă termodinamic), independent de grupa deslocuită (X = Cl, Br, I sau $^+SR_2$). Cu alte cuvinte ar trebui să se aplice regula lui Zaițev. Acest lucru este adevărat numai atunci cînd solvoliza se efectuează în dizolvanți cu mare putere de solvatare (de ex. EtOH de 80%) în care carbocationii dăinuiesc un timp relativ lung (Ingold, Hughes). În dizolvanți cu bazicitate slabă și putere mică de solvatare (ca acidul acetic), eliminarea protonului are loc într-un moment cînd grupa deslocuită se află încă în apropierea centrului ionic pozitiv, ea servind chiar ca o bază pentru fixarea protonului. În aceste condiții, alchena formată depinde de natura (bazicitatea) grupei deplasate, de dizolvant, de efectele inductive sau conjugative și sterice ale substituenților vecini. Regulile Zaițev și Hofmann sînt de puțin folos în aceste cazuri mai complicate (D. J. Cram, 1963).

Descompunerea termică a aminoxizilor decurge printr-un mecanism intramolecular, cu stare de tranziție ciclică:



Reacțiile de acest tip (mecanism E_i) sînt *stereospecifice*, cele două grupe eliminate se află în poziția *cis*, spre deosebire de marea majoritate a celorlalte reacții de eliminare care decurg stereospecific *trans* (v. vol. II).

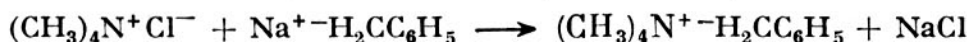
Astfel, descompunerea Cope a ciclooctil-dimetilaminoxidului duce la *cis*-ciclooctenă (stabilă):



în timp ce degradarea Hofmann dă predominant izomerul *trans* (nestabil):

Stereochimia compuşilor azotaţi. 1. *Problema azotului pentavalent.* Încă înainte de precizarea noţiunilor de electrovalenţă şi covalenţă (care s-a produs între anii 1916 şi 1923), o serie de observaţii indicau clar că în sărurile de amoniu există o deosebire între una din valenţele atomului de azot şi celelalte patru. Menţionăm două asemenea observaţii, pentru interesul lor încă actual.

a. Toate încercările pentru a obţine compuşi de tipul NR_5 au dat greş. Două substanţe corespunzînd aparent acestei formule, obţinute dintr-o sare cuaternară de amoniu şi benzil-sodiu, respectiv trifenilmetil-sodiu, sînt în realitate combinaţii ionice, ca şi derivaţii sodaţi din care provin (W. Schlenk, 1916):



$$(CH_3)_4N^+Cl^- + Na^{+-}H_2CC_6H_5 \longrightarrow (CH_3)_4N^{+-}H_2CC_6H_5 + NaCl$$

$$(CH_3)_4N^+Cl^- + Na^{+-}C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (CH_3)_4N^{+-}C(C_6H_5)_3 + NaCl$$

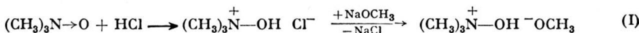
Compuşii aceştia, de culoare roşie intensă, se descompun imediat ce vin în contact cu aerul şi reacţionează cu apa şi cu bioxidul de carbon, în acelaşi mod ca derivaţii sodaţi respectivi (v. p. 645):

$$(CH_3)_4N^+C_6H_5CH_2^- + H_2O \longrightarrow (CH_3)_4N^+HO^- + C_6H_5CH_3$$

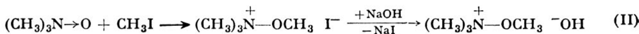
$$(CH_3)_4N^+C_6H_5CH_2^- + CO_2 \longrightarrow (CH_3)_4N^+C_6H_5CH_2COO^-$$

Din aceste reacţii reiese clar că restul benzil este legat sub formă de anion. Compusul trifenilmetilic, formulat mai sus, conduce curentul electric în soluţie piridinică şi are deci, de asemenea, structură ionică.

b. Pornind de la trimetilaminoxid se obţin, pe următoarele căi, doi derivaţi metoxilaţi diferiţi (J. Meisenheimer, 1911):

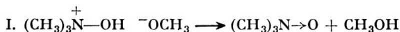


$$(CH_3)_3N{\rightarrow}O + HCl \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}{-}OH\ \ Cl^- \xrightarrow[-NaCl]{+NaOCH_3} (CH_3)_3\overset{+}{N}{-}OH\ \ {}^-OCH_3 \qquad (I)$$

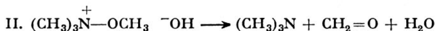


$$(CH_3)_3N{\rightarrow}O + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}{-}OCH_3\ \ I^- \xrightarrow[-NaI]{+NaOH} (CH_3)_3\overset{+}{N}{-}OCH_3\ \ {}^-OH \qquad (II)$$

Aceşti doi compuşi se deosebesc în comportarea lor chimică, de ex. se descompun în mod diferit, la încălzire:

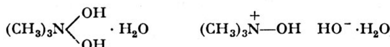


$$\text{I. } (CH_3)_3\overset{+}{N}{-}OH\ \ {}^-OCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3N{\rightarrow}O + CH_3OH$$



$$\text{II. } (CH_3)_3\overset{+}{N}{-}OCH_3\ \ {}^-OH \longrightarrow (CH_3)_3N + CH_2{=}O + H_2O$$

Este deci justificată atribuirea de formule diferite, ca mai sus. Urmează de aici că nici hidratul trimetilaminoxidului (p. 566) nu poate avea o formulă cu azot „pentavalent“, ci structura sa este aceea a unei baze cuaternare de amoniu:

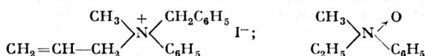


$$(CH_3)_3N\langle^{OH}_{OH} \cdot H_2O \qquad (CH_3)_3\overset{+}{N}{-}OH\ \ HO^- \cdot H_2O$$

Teoria mecanic-cuantică a lămurit mai tîrziu cauzele pentru care atomul de azot nu poate fixa zece electroni în stratul său de valenţă.

2. *Stereochimia compuşilor cuaternari de amoniu. a.* Stereochimia clasică a ajuns la concluzia că cei patru substituenţi ai atomului de azot, din ionul cuaternar de amoniu, sînt orientaţi în spaţiu după schema tetraedrică, întocmai ca la carbon. Astfel, sărurile cuaternare de amoniu, cu patru substituenţi la azot, [abcdN]X, pot fi obţinute sub forma a doi izomeri optic activi (W. Pope, 1899). (Scindarea racemicului în enantiomeri se face cu ajutorul acidului (+)-cam-

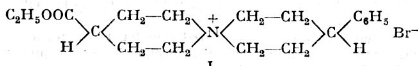
forsulfonic, prin metoda generală de scindare a racemicilor, ce va fi expusă în vol. II.) Ca exemplu menționăm aici iodura de metil-alil-fenil-benzil-amoniu optic activă:



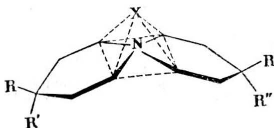
S-a dovedit că sărurile aminoxizilor, de tipul $[R_1R_2R_3NOH]X$, pot fi și ele scindate în enantiomeri (cu ajutorul acidului (+)-bromcamforsulfonic). Activitatea optică se păstrează atunci cînd aceste săruri sînt transformate în baze (care în soluție apoasă au structura hidratului formulat mai sus) și atunci cînd aceste baze sînt deshidratate pînă la aminoxizii liberi. Astfel au fost obținuți, în formă de izomeri optic activi, metil-etil-anilinoxidul, formulat mai sus, și alți compuși similari (Meisenheimer, 1908).

b. În perioada în care nu se făcea o distincție între covalență și electrovalență, se admitea că sărurile cuaternare de amoniu au configurația unei piramide cu baza pătrată, cu patru substituenți la colțurile bazei și cu atomul de azot și al cincilea substituent în vîrf.

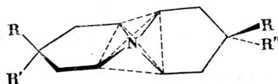
O dovadă ingenioasă a configurației tetraedrice a atomului de azot a fost adusă prin scindarea în enantiomeri a bromurii de 4-fenil-4'-carbetoxi-bis-piperidinium-spiran (W. H. Mills, 1925):



O asemenea moleculă poate fi optic activă numai dacă atomul de azot are o structură tetraedrică; cationul acestei combinații este un spiran asemănător cu cei descriși la p. 36. Dacă atomul de azot ar avea o structură piramidală, ionul ar avea un plan de simetrie care ar trece prin atomul de azot și prin grupele R, R', R" și prin urmare ar fi optic inactiv (fig. 63):



Configurație piramidală

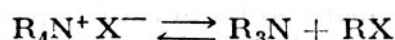


Configurație tetraedrică

Fig. 63. Reprezentarea ionului cuaternar de amoniu I.

c. Dovada absolută a configurației tetraedrice a fost adusă prin determinarea, cu raze X, a structurii cristaline a halogenurilor de tetrametil- și tetraetilamoniu, care a arătat existența independentă, în cristal, a anionilor și a cationilor și așezarea tetraedrică a substituenților în aceștia din urmă.

d. Sărurile cuaternare optic active se racemizează ușor, cînd anionul este Cl, Br sau I, mai greu cînd este F sau SO_4. Racemizarea se produce greu în apă și ușor în dizolvanții nepolari, cum este $CHCl_3$, care nu solvatează ionii. Cauza racemizării este stabilirea unor echilibre în soluție, favorizate de dizolvanții nepolari:



$$R_4N^+X^- \rightleftarrows R_3N + RX$$

La recombinarea aminei terțiare cu halogenura de alchil, condițiile sînt la fel de favorabile pentru formarea ambilor izomeri optici și aceștia iau deci naștere în aceeași proporție.

3. *Stereochimia aminelor terțiare. a.* Toate încercările de a obține amine terțiare, cu formula $R_1R_2R_3N$, și amine secundare, R_1R_2HN, în formă de izomeri optic activi, au rămas fără succes. (Nici sărurile aminelor terțiare nu au putut fi scindate în enantiomeri.)

S-a încercat să se explice inexistenţa izomeriei optice la aminele terţiare prin ipoteza că moleculele acestor compuşi au configuraţie plană. S-a dovedit însă prin analiză cristalografică cu raze X că atomii de azot, în hexametilentetramină, au configuraţie piramidală; în acelaşi sens pledează faptul că amoniacul şi aminele au momente electrice diferite de zero. Spectrul în infraroşu al amoniacului indică o moleculă de forma unei piramide turtite, cu baza triunghiulară şi atomul de azot în vîrf.

b. Este astăzi dovedit că inexistenţa izomeriei optice la aminele terţiare şi secundare se datoreşte interconvertirii uşoare a celor doi stereoizomeri. În cursul mişcărilor vibratorii normale ale moleculelor conţinînd azot trivalent, atomul de azot oscilează neîntrerupt, străbătînd planul celor trei substituenţi. În cursul unei asemenea oscilaţii amina terţiară trece în enantiomerul ei (fig. 64); are loc o inversie a configuraţiei ducînd la racemizare.

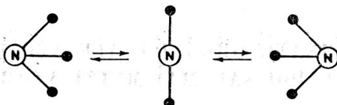
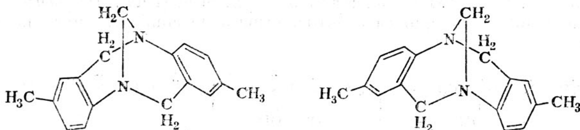


Fig. 64. Inversia configuraţiei la aminele terţiare.

La molecula de amoniac se produc 1900 inversii pe secundă, la 0°C. Tipul acesta de vibraţie produce o dedublare a anumitor linii din spectrul în infraroşu al amoniacului, din a căror variaţie cu temperatura se calculează o energie de activare (barieră de energie) pentru trecerea atomului de azot prin planul atomilor de hidrogen, de cca. 6 kcal/mol. Bariera de energie la inversia configuraţiei aminelor terţiare este probabil de acelaşi ordin de mărime. Un izomer optic este stabil, la temperatura camerei, numai dacă energia de activare a inversării configuraţiei este mai mare decît cca. 25 kcal/mol. Este deci imposibil să se obţină enantiomeri stabili ai aminelor terţiare.

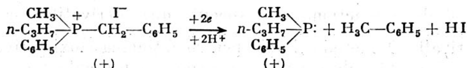
c. S-a putut însă scinda în izomeri optici un compus al azotului trivalent cu configuraţie fixată prin imobilizarea atomilor de azot în cicluri rigide (aşa-numita bază a lui Troeger, obţinută prin condensarea *p*-toluidinei cu formaldehidă) (V. Prelog, 1944):



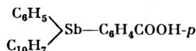
Compusul acesta, cu $[\alpha]_D^{16} = \pm 287°$, se racemizează repede în soluţie alcoolică de HCl, dar suportă sublimarea în vid.

4. *Stereochimia fosfinelor, arsinelor şi stibinelor.* S-au calculat, pe baza spectrelor în infraroşu, barierele de energie pentru inversarea configuraţiei la cîteva combinaţii ale elementelor din grupa V a sistemului periodic, iar din acestea s-au calculat următoarele timpuri de înjumătăţire pentru inversarea unei configuraţii: NH_3 $2{,}5 \cdot 10^{-11}$ sec; PH_3 $2{,}3 \cdot 10^{-6}$sec; $(CH_3)_3P$ 2 ore; AsH_3 1,4 ani (R. E. Weston, 1954). Experienţa a arătat că fosfinele, arsinele şi stibinele cu molecule mai complicate sînt chiar mai stabile decît prevăd aceste calcule.

S-a obţinut o fosfină terţiară optic activă, prin reducerea electrolitică a unei săruri (optic active) de benzilfosfoniu (L. Horner, 1961):



Metil-*n*-propil-fenil-fosfina dextrogiră, astfel obținută, se racemizează încet în toluen la fierbere. Energia de activare a inversiei configurației este evaluată la cca. 25 kcal/mol.



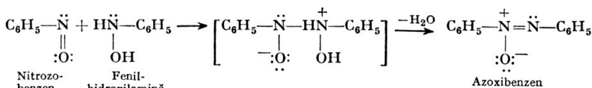
Au fost, de asemenea, obținute arsine și stibine optic active. *p*-Carboxifenil-α-naftil-fenil-stibina, cu formula de mai sus, a fost scindată în enantiomeri cu ajutorul unei amine optic active, (+)-1-feniletilamina (Campbell și White, 1958).

V. COMBINAȚII ORGANICE ALE AZOTULUI (II) (FUNCȚIUNI CU DOI SAU MAI MULȚI ATOMI DE AZOT)

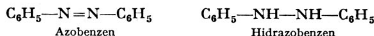
1. AZOXI-DERIVAȚI, AZO-DERIVAȚI ȘI HIDRAZO-DERIVAȚI AROMATICI

Prin reducerea nitrobenzenului în soluție acidă se formează amina primară, anilina. Produșii intermediari în această reacție sînt nitrozobenzenul și fenilhidroxilamina. Ultima se poate izola atunci cînd se efectuează reducerea în mediu neutru (p. 551).

Dacă reducerea are loc *în mediu alcalin*, produșii intermediari, nitrozobenzenul și fenilhidroxilamina, reacționează între ei și dau *azoxibenzen*. Reacția ne-o putem închipui ca o adiție, urmată de eliminarea unei molecule de apă:



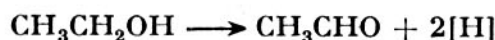
Cînd se lucrează cu agenți reducători slabi, reacția se oprește aici și *azoxibenzenul* poate fi izolat. Cu agenți reducători puternici, de ex. cu zinc și hidroxid de sodiu, reducerea continuă, trecînd prin faza *azobenzenului*, pînă la *hidrazobenzen*:



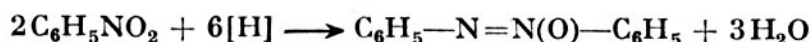
Acest mod de a reacționa este specific nitro-derivaților aromatici.

Azoxi-derivați. O metodă simplă pentru obținerea azoxi-derivaților simetrici este încălzirea nitro-derivatului cu alcool, în prezența unei mici canti-

tăţi de hidroxid alcalin (N. N. Zinin, 1841). În aceste condiţii, alcoolul cedează hidrogenul necesar reducerii, trecînd în aldehidă:



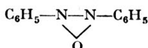
$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + 2[H]$$



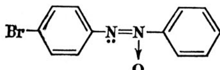
$$2C_6H_5NO_2 + 6[H] \longrightarrow C_6H_5—N{=}N(O)—C_6H_5 + 3H_2O$$

Azoxi-derivaţii se pot obţine şi prin reacţia arătată mai sus dintre nitrozo-derivat şi fenilhidroxilamină, preparaţi separat. Dacă se porneşte de la un nitrozo-derivat şi o aril-hidroxilamină cu radicali diferiţi, se obţin azoxi-derivaţi cu substituenţi deosebiţi în cele două nuclee benzenice. Se mai pot prepara azoxi-derivaţi pornind de la azo-derivaţi, prin oxidare cu apă oxigenată în soluţie de acid acetic.

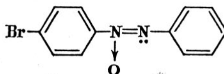
Azoxi-derivaţii se formulau înainte cu un ciclu de trei atomi:



S-a dovedit însă că azoxi-derivaţii cu radicali diferiţi, cum este *p*-bromazoxibenzenul, există în două forme izomere, α (p. t. 73°) şi β (p. t. 92°). Această izomerie nu se poate explica prin formula ciclică, de aceea s-a adoptat o formulă în care oxigenul este legat numai de unul din atomii de azot (A. Angeli, 1913). Legătura dintre azot şi oxigen este coordinativă, la fel ca în aminoxizi. Atomul de oxigen este legat prin doi electroni aparţinînd amîndoi azotului, ceea ce se notează în modul arătat mai sus sau printr-o săgeată pornind de la atomul care cedează electroni spre cel care-i primeşte:



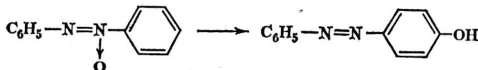
I



II

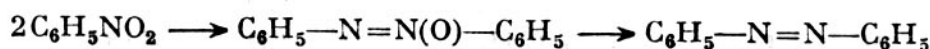
Izomerul α are formula I şi izomerul β formula II, căci acesta din urmă reacţionează cu brom, substituindu-se la grupa fenil, în timp ce izomerul α nu reacţionează cu acest element. Este raţional să admitem că numai acela dintre izomeri reacţionează cu bromul, care are lîngă grupa fenil un atom de azot cu electroni neparticipanţi, întocmai ca azobenzenul (v. mai jos), care şi el reacţionează uşor cu bromul. Perechea de electroni neparticipanţi de la azot se conjugă *p*-π cu nucleul, întocmai ca la anilină (p. 562), uşurînd substituţia.

Azoxibenzenul formează cristale (foiţe) galbene, cu p.t. 36°. Prin reducere trece în azobenzen. Sub acţiunea acidului sulfuric conc., atomul de oxigen migrează în poziţia *para* a unuia dintre nucleele benzenice şi se obţine *p-hidroxiazobenzenul* (transpoziţie Wallach):



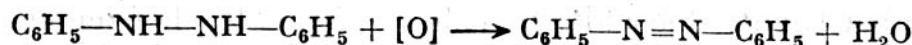
Această reacţie este de tipul transpoziţiilor de la atomul de azot la nucleu, descrise mai înainte. *p*-Hidroxiazobenzenul, care se formează, este un colorant azoic şi se poate obţine şi prin cuplarea sărurilor de diazobenzen cu fenol.

Azo-derivați aromatici. *Azobenzenul* se prepară prin reducerea nitrobenzenului cu pulbere de fer sau de zinc și hidroxid de sodiu. Intermediar se formează azoxibenzen, care se reduce mai departe:



$$2C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N(O){-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5$$

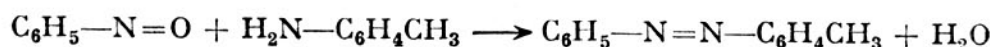
În reacția aceasta se formează și *hidrazobenzen*, dacă se prelungește acțiunea agentului reducător. Hidrazobenzenul se dehidrogenează însă ușor, prin simplul contact cu aerul:



$$C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5 + [O] \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 + H_2O$$

Reducerea nitrobenzenului, pînă la azobenzen, se poate efectua de asemenea pe cale electrolitică, în mediu de hidroxid de sodiu, cu electrozi de fer.

Azo-derivații nesimetrici se mai pot prepara prin condensarea nitrozoderivaților cu amine primare:



$$C_6H_5{-}N{=}O + H_2N{-}C_6H_4CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4CH_3 + H_2O$$

O metodă cu numeroase aplicații pentru a obține derivați ai azobenzenului, conținînd grupe hidroxi sau amino în unul din nucleele benzenice, este „cuplarea" derivaților diazoici cu amine sau fenoli (v. p. 608).

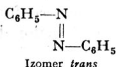
Azo-derivații sînt compuși neutri, *colorați*. Azobenzenul (forma *trans* obișnuită) formează cristale roșii-cărămizii, cu p.t. 68°. În apă, azo-derivații sînt insolubili; în alcool și benzen se dizolvă ușor. De la azobenzen derivă importanta clasă a coloranților azoici. Culoarea se datorește grupei N=N, numită *grupă cromoforă*. Prin hidrogenarea acestei grupe și transformarea ei în grupa hidrazo, NH—NH, culoarea combinației dispare.

Surprinzătoare este marea stabilitate a azobenzenului față de temperaturi ridicate: el poate fi distilat (p.f. 295°) fără descompunere.

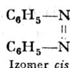
Descompunerea unui azo-derivat se datorește tendinței grupei —N=N— de a se desprinde de atomii de carbon, spre a forma molecula N_2, foarte stabilă. Marea stabilitate termică a azoderivaților aromatici, în contrast cu a celor alifatici (p. 592), se datorește unei conjugări a dublei legături N=N cu electronii π ai nucleului. Prin această conjugare, legăturile N—C din azobenzen dobîndesc un caracter parțial de dublă legătură, ceea ce mărește energia lor de legătură.

Izomeria azobenzenului. Datorită dublei legături dintre cei doi atomi de azot, azo-derivații prezintă fenomenul izomeriei geometrice, întocmai ca derivații conținînd duble legături C=C (despre configurația spațială a atomului de azot v. „Oxime", p. 731).

Prin expunerea azobenzenului obișnuit la lumina ultravioletă, el absoarbe energie și se transformă parțial într-o formă izomeră (p.t. 71°), pînă la stabilirea unui echilibru. Determinarea configurației sterice a celor doi izomeri s-a făcut pe baza momentelor electrice: izomerul obișnuit stabil are momentul electric zero, în consecință i se atribuie configurația *trans*; celălalt izomer are momentul electric 3,0 D și este deci forma *cis* (v. și p. 43):



Izomer *trans*

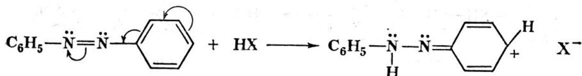


Izomer *cis*

Aceste configuraţii au fost confirmate prin determinări cu raze X (metoda Fourier) la cristalele celor doi izomeri.

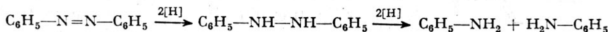
Izomerul *cis* este relativ nestabil. La lumina difuză a zilei el se transformă în izomerul *trans*; în stare cristalizată, poate fi însă conservat la întuneric. Culoarea izomerului *cis* este puţin mai închisă, iar solubilitatea mai mare, decît a izomerului *trans*. Căldura de reacţie a transformării *cis* ⇄ *trans* este de cca. 11 kcal/mol; energia de activare a acestei reacţii este de 23 kcal/mol.

Proprietăţi chimice. Azo-derivaţii sînt substanţe neutre, care nu reacţionează cu acizii, nici cu bazele, în soluţie apoasă. Cu acizii minerali tari (HCl, H_2SO_4) formează compuşi care însă nu sînt simple săruri, căci spectrele lor de absorbţie sînt mult deosebite de ale substanţelor iniţiale. Formula lor probabilă este:



Cu apa se regenerează azo-derivatul iniţial.

Azo-derivaţii se hidrogenează uşor cînd sînt trataţi cu agenţi reducători, de ex. amalgam de sodiu sau zinc şi hidroxid de sodiu şi trec în hidrazo-derivaţi:



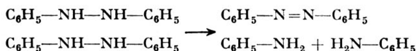
Cu agenţi reducători puternici, cum sînt acidul iodhidric, clorura stanoasă, ditionitul de sodiu în soluţie alcalină sau prin hidrogenare catalitică, molecula se rupe la legătura dintre cei doi atomi de azot şi se obţin amine primare. Această rupere a legăturii N—N, sub influenţa agenţilor reducători puternici, este caracteristică pentru toate combinaţiile care conţin doi atomi de azot legaţi unul de altul. Reacţia serveşte pentru a prepara anumite amine primare şi pentru stabilirea structurii coloranţilor azoici, care prin rupere reductivă se transformă în două amine primare mai uşor de identificat.

Hidrazo-derivaţi (Diaril-hidrazine simetrice). Hidrazo-derivaţii se obţin, precum s-a arătat mai sus, prin reducerea azo-derivaţilor, cu agenţi reducători slabi, sau direct din nitro-derivaţi, prin reducere cu zinc şi hidroxid de sodiu.

Hidrazobenzenul formează cristale incolore, neutre, cu p.t. 131°. La aer se dehidrogenează uşor, transformîndu-se cantitativ în azobenzen. Reacţia se realizează, deosebit de repede, suflîndu-se aer printr-o suspensie de hidrazobenzen în hidroxid de sodiu.

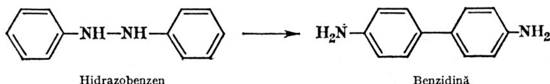
Prin reducere energică, molecula hidrazobenzenului se rupe în două molecule de anilină, după cum s-a formulat mai sus.

Stabilitatea termică a hidrazobenzenului este mult mai mică decît a azobenzenului. Încălzit (de ex. în eprubetă), la 200—300°, el se transformă în azobenzen și anilină (disproporționare):



Transferul de hidrogen se produce homolitic, printr-o reacție înlănțuită.

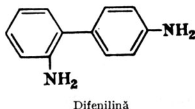
Transpoziția benzidinică. Hidrazobenzenul suferă, cînd este încălzit scurtă vreme cu acizi minerali (sulfuric, clorhidric) diluați, o transpoziție intramoleculară constînd formal în ruperea legăturii N—N, rotirea celor două nuclee benzenice cu 180° și împreunarea lor prin pozițiile *para*. Se obține *p,p'*-diaminobifenilul sau *benzidina*:



Hidrazobenzen Benzidină

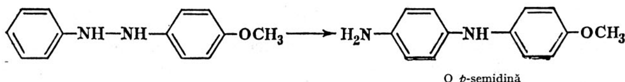
Transpoziția aceasta este o reacție de tipul migrărilor de la grupa funcțională la nucleu (v. p. 568), producîndu-se însă simultan la ambele nuclee.

În cazul cel mai simplu, al hidrazobenzenului, produsul principal (85%) al reacției este benzidina. Alături de ea se formează în cantitate mică (15%) și *difenilina*, cu formula alăturată, rezultată din rotirea unuia din nuclee cu 180°, a celuilalt cu 60° (transpoziție difenilinică). După cum se vede, tendința cea mai mare este ca transpoziția să se facă în poziția *para*, ca la toate reacțiile de acest fel, și numai într-o proporție mică în *orto*.



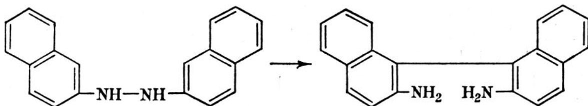
Difenilină

Cînd poziția *para* este ocupată cu COOH sau SO_3H, aceste grupe sînt eliminate din moleculă și se obține benzidina respectivă. Dacă în poziția *para* se află însă grupe ce nu se pot elimina, ca metoxilul OCH_3, se rotește un singur nucleu și se obține o diamină primară-secundară. O asemenea transpoziție se numește *semidinică*, de ex.:

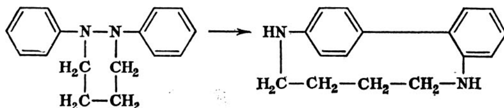


O *p*-semidină

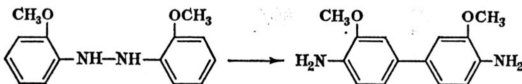
În seria naftalinei se produc de obicei *transpoziții orto-benzidinice*, ducînd la *o,o'-diamine*, de ex. în cazul β-hidrazonaftalinei:



Un mers curios ia transpoziția N,N′-tetrametilen- şi N,N′-pentametilen-hidrazobenzenilor; se obțin tetrametilen-, respectiv pentametilen-difeniline (G. Wittig, 1957):



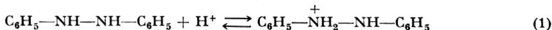
Mecanismul transpoziției benzidinice este intramolecular. Aceasta s-a dovedit supunîndu-se condițiilor în care are loc reacția, un amestec de *o,o′*-dimetoxi- și de *o,o′*-dietoxi-hidrazobenzen. Primul dă *m,m′*-dimetoxibenzidina:



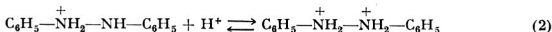
iar cel de-al doilea dă benzidina similară cu grupe OC_2H_5 în loc de OCH_3. Amestecul celor doi hidrazo-derivați nu dă decît aceste două benzidine; nu se formează o benzidină mixtă, cu o grupă OCH_3 în unul din nuclee și o grupă OC_2H_5 în celălalt. De aici urmează (avînd în vedere că vitezele celor două transpoziții nu sînt prea diferite, cca. 1 : 6) că moleculele de hidrazobenzen nu se rup în cursul reacției în fragmente care se împreună apoi la întîmplare, ci fiecare moleculă de hidrazo-derivat se transpune independent de altele (Ingold, 1933). Pe de altă parte s-a dovedit că semidina nu este un intermediar al reacției, căci ea nu se transpune în benzidină, la tratare cu acizi.

Din vasta literatură contradictorie asupra acestui subiect, se desprinde următorul mecanism ca cel mai probabil.

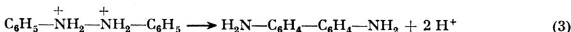
Măsurătorile cinetice au arătat că transpoziția benzidinică este o reacție de ordinul III, și anume de ordinul I față de concentrația hidrazobenzenului și de ordinul II față de concentrația ionilor de hidrogen, respectiv a acidului servind drept catalizator. Este probabil că reacția decurge în trei etape consecutive:



$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5-\overset{+}{N}H_2-NH-C_6H_5 \quad (1)$$



$$C_6H_5-\overset{+}{N}H_2-NH-C_6H_5 + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5-\overset{+}{N}H_2-\overset{+}{N}H_2-C_6H_5 \quad (2)$$



$$C_6H_5-\overset{+}{N}H_2-\overset{+}{N}H_2-C_6H_5 \longrightarrow H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 + 2\,H^+ \quad (3)$$

Reacțiile 1 și 2 sînt echilibre protolitice; transpoziția propriu-zisă se produce în reacția 3 ireversibilă. Reacția 1 este rapidă, ca orice reacție protolitică. De asemenea sînt indicii că reacția 3 este rapidă. A fost posibil să se izoleze un diiodhidrat și un diclorhidrat al hidrazobenzenului. Primul se transpune îndată ce vine în contact cu apa; cel de-al doilea este atît de nestabil, încît transpoziția pare să aibă loc, chiar în stare solidă (Pongratz). Se admite de aceea (G. S. Hammond, 1953) că reacția 2 este reacția lentă, determinantă de viteză. Reacția aceasta, deși o protoliză, poate fi lentă, fiindcă existența sarcinii pozitive, la primul atom de azot, se opune adiției unui nou proton la cel de-al doilea atom de azot.

Procesul propriu-zis al transpoziției este încă obscur. Forța motoare a reacției este probabil respingerea dintre cele două sarcini pozitive vecine; aceasta favorizează ruperea legăturii N—N, care este și cea mai slabă legătură din moleculă. Este mai greu de înțeles cum se formează legătura dintre pozițiile *para* ale celor două nuclee benzenice. Reacția fiind intramole-

culară, este probabil că ruperea legăturii N—N și formarea legăturii *p*—*p'* decurg sincron. Trebuie să admitem deci că reacția decurge printr-o stare de tranziție ciclică, în cursul căreia cele două inele benzenice adoptă o orientare paralelă și se apropie prin pozițiile *para* pînă la distanța unei legături C—C:

Schema aceasta prezintă unele dificultăți căci, în poziția și la distanța impuse de starea de tranziție admisă mai sus, cele două inele benzenice trebuie să se respingă puternic datorită norilor de electroni π care le înconjură de fiecare parte.

Benzidina se fabrică industrial, în mari cantități, din hidrazobenzen, prin transpoziția descrisă mai sus și servește ca intermediar în fabricarea unor importanți coloranți azoici. Benzidina formează cristale incolore cu p.t. 128°. Sulfatul ei este greu solubil în apă.

Monoaril-hidrazine. Metoda generală de preparare a *fenilhidrazinei* (și a multor derivați ai ei) pornește de la anilină (sau de la amine primare aromatice substituite în nucleu). Acestea întîi se diazotează; sarea de diazoniu se combină cu sulfit de sodiu, obținîndu-se sarea acidului diazobenzensulfonic (p. 598), care se reduce cu bioxid de sulf și se hidrolizează prin încălzire cu acid clorhidric (Emil Fischer, 1878):

$$C_6H_5—NH_2 + HONO + HCl \longrightarrow C_6H_5—\overset{+}{N}{\equiv}N\ Cl^- + 2\,H_2O$$

$$C_6H_5—\overset{+}{N}{\equiv}N\ Cl^- + Na_2SO_3 \longrightarrow C_6H_5—N{=}N—SO_3Na + NaCl$$

$$C_6H_5—N{=}N—SO_3Na + 2\,[H] \xrightarrow{SO_2} C_6H_5—NH—NH—SO_3Na$$

$$C_6H_5—NH—NH—SO_3Na + HOH \xrightarrow{HCl} C_6H_5—NH—NH_2 + NaHSO_4$$

Este foarte probabil că penultima reacție din succesiunea de mai sus nu este o reducere (transfer de electroni și de protoni), ci o adiție nucleofilă a ionului de sulfit acid, după care urmează hidroliza ambelor grupe sulfonice (R. Huisgen, 1961):

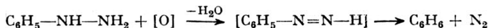
$$C_6H_5—N{=}N—SO_3^- + HSO_3^- \longrightarrow C_6H_5—\underset{\displaystyle SO_3^-}{\underset{|}{N}}—NH—SO_3^-$$

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle SO_3^-}{\underset{|}{N}}—NH—SO_3^- + 2\,H_2O \longrightarrow C_6H_5—NH—NH_2 + 2\,HSO_4^-$$

În cîteva cazuri acizii disulfonici de acest tip au putut fi izolați.

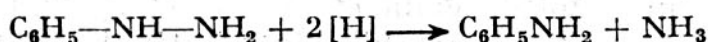
Principalul reprezentant al acestei clase de combinații este *fenilhidrazina*, $C_6H_5-NH-NH_2$, un lichid incolor, care cristalizează la +20° și fierbe la 241°, descompunîndu-se. Din acest motiv trebuie distilat în vid. La aer fenilhidrazina se colorează încet, în roșu-brun, prin oxidare. Este o bază slabă, care dă săruri cu un singur echivalent de acid.

Fenilhidrazina este un agent reducător puternic. Ea reacționează, la rece, cu soluția Fehling. Produșii oxidării sînt azot molecular și benzen. Agentul oxidant produce, fără îndoială, o dehidrogenare asemănătoare cu a hidrazobenzenului, însă derivatul azoic ipotetic care ar trebui să se formeze, fenildiimina, nu poate exista:



$$C_6H_5-NH-NH_2 + [O] \xrightarrow{-H_2O} [C_6H_5-N=N-H] \longrightarrow C_6H_6 + N_2$$

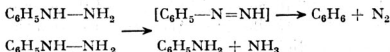
Sub acțiunea agenților reducători puternici, cum sînt staniul și acid clorhidric sau acidul iodhidric, se formează anilină și amoniac:



$$C_6H_5-NH-NH_2 + 2[H] \longrightarrow C_6H_5NH_2 + NH_3$$

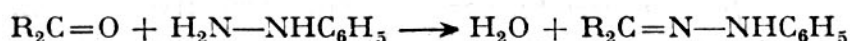
Această rupere hidrogenantă a moleculei, între cei doi atomi de azot este o reacție caracteristică a tuturor derivaților hidrazinei (v. p. 564).

Descompunerea termică a fenilhidrazinei se produce la încălzirea acestui compus peste punctul de fierbere (300°) și este o disproporționare asemănătoare cu a hidrazobenzenului. Reacția are loc între două molecule, dintre care una se dehidrogenează, iar cealaltă se hidrogenează rupîndu-se. Rezultă anilină, amoniac, benzen și azot:



$$\begin{matrix} C_6H_5NH-NH_2 \\ C_6H_5NH-NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} [C_6H_5-N=NH] \longrightarrow C_6H_6 + N_2 \\ C_6H_5NH_2 + NH_3 \end{matrix}$$

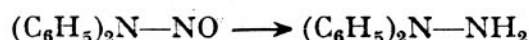
Fenilhidrazina reacționează în mod caracteristic cu aldehidele și cu cetonele, eliminînd o moleculă de apă și dînd *fenilhidrazone*:



$$R_2C=O + H_2N-NHC_6H_5 \longrightarrow H_2O + R_2C=N-NHC_6H_5$$

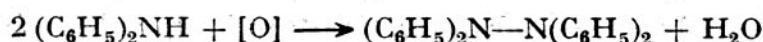
Fenilhidrazonele au, în multe cazuri, tendința de a cristaliza frumos. Ele au puncte de topire caracteristice și servesc la izolarea aldehidelor și cetonelor din amestecuri și la identificarea lor. De aceea, fenilhidrazina este un reactiv adesea întrebuințat în cercetarea produșilor naturali cu grupe C=O, mai ales a zaharurilor. Fenilhidrazina servește la fabricarea unor medicamente (antipirina) și a unor coloranți.

Diaril-hidrazinele nesimetrice se obțin din nitrozamine, prin reducere blîndă:



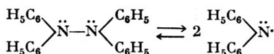
$$(C_6H_5)_2N-NO \longrightarrow (C_6H_5)_2N-NH_2$$

Radicali liberi cu centrul radicalic la azot. 1. *Radicali diaril-azot.* Prin oxidarea difenilaminei cu permanganat de potasiu, în soluție de acetonă, se obține *tetrafenilhidrazina*:

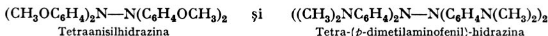


$$2(C_6H_5)_2NH + [O] \longrightarrow (C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2 + H_2O$$

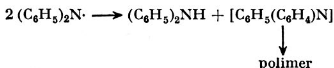
Tetrafenilhidrazina disociază în radicali liberi (H. Wieland, 1912):



Soluția tetrafenilhidrazinei în xilen se colorează pe la 80°; culoarea dispare la răcire, din cauza reasocierii radicalilor. Introducerea de grupe CH_3O și $(CH_3)_2N$ în pozițiile *para* ale nucleelor benzenice stabilizează radicalii. Următorii compuși disociază în soluție, la temperatura camerei:

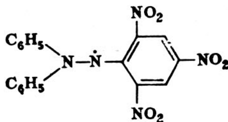


În soluție, radicalii difenil-azot și dianisil-azot sînt colorați verde, iar di-(*p*-dimetilaminofenil)-azotul, galben; aceste soluții nu satisfac legea lui Beer. Radicalii diaril-azot sînt instabili. În soluție, la cald, se produce încet un transfer de hidrogen, prin care ia naștere difenil-amină și un fragment mai sărac în hidrogen, care se stabilizează trecînd într-un polimer:



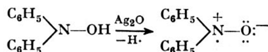
Spre deosebire de radicalii carbonului, radicalii diaril-azot nu reacționează cu oxigenul. În schimb se combină cu oxidul de azot (care posedă un electron impar) formînd nitrozamine. Aceasta este reacția de recunoaștere caracteristică a acestor radicali:

2. *Radicalul difenil-picril-hidrazil.* Prin tratare cu 2,4,6-trinitroclorbenzen (clorură de picril), 1,1-difenilhidrazina (v. mai sus) dă o hidrazină trisubstituită care, prin oxidare cu PbO_2 în cloroform, trece în radicalul difenil-picril-hidrazil (St. Goldschmidt, 1922):



Compusul acesta formează cristale de culoarea permanganatului de potasiu. Atît în stare solidă cît și în soluție există exclusiv sub formă de radical liber, ceea ce se recunoaște prin măsurarea susceptibilității paramagnetice. De asemenea este stabil față de oxigen, așa că poate fi conservat indefinit fără precauții speciale. Hidrochinona îl reduce la hidrazina respectivă.

3. *Radicali diarilazot-oxizi.* Un tip diferit de radicali se obține prin oxidarea difenilhidroxilaminei cu oxid de argint:

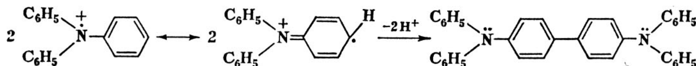


Oxidul de difenil-azot este roșu intens, cristalizat și are un spectru asemănător cu al hipoazotidei, cu care se aseamănă structural. Spre deosebire de aceasta, nu se dimerizează însă, nici chiar la —70°. Este redus ușor la difenilamină.

4. *Radicali-ioni de triaril-azot.* Tri-*p*-tolilamina, $(CH_3C_6H_4)_3N$, o amină terțiară aromatică, omoloagă trifenilaminei, $(C_6H_5)_3N$, (v. p. 554 și 559) și stabilă la încălzire ca și aceasta, reacționează ușor cu halogenii sau cu perclorat de argint și iod dînd săruri cristalizate, colorate intens albastru (numite și *săruri de aminiu*) (H. Wieland; E. Weitz, 1926) ($Ar = CH_3C_6H_4$):

Aceste săruri conțin un *radical-ion*, izoelectronic cu radicalul liber trifenilmetil și stabilizat prin conjugare în același mod ca acesta (p. 387). Sărurile radicalilor-ioni triaril-azot sînt solubile în apă, hidrolizîndu-se slab. Cu agenți reducători ele regenerează amina inițială.

Trifenilamina se comportă altfel decît tritolilamina, față de oxidanți și acizi; și în cazul acesta apare o culoare albastră, dar la reducere nu se mai obține amina inițială ci tetrafenilbenzidină. Este probabil că aceasta ia naștere prin dimerizarea radicalului-ion (o reacție imposibilă la tritolilamină, din cauza blocării pozițiilor *para* cu grupe metil):



Prin oxidarea acestui derivat de benzidină rezultă un colorant semichinonic (colorant Wurster, vol. II).

Cunoscuta reacție de culoare albastră a difenilaminei cu oxidanți (în special cu acizii azotos și azotic) este datorită unui colorant similar, format pe aceeași cale.

5. Diferit de acești radicali liberi este *amoniul cuaternar liber.* Acesta se obține, sub formă de soluție în amoniac lichid, prin electroliza, la —78°, în acest dizolvant, a sărurilor cuaternare de amoniu, sau prin tratarea lor cu potasiu metalic (H. Schlubach, 1921):

Amoniul liber are un electron *în plus* la atomul de azot față de configurația neonului și are deci la azot configurația electronică a unui metal alcalin. Comportarea corespunde acestei structuri. Soluția în amoniac lichid este albastră, ca a sodiului și potasiului. Cu iod formează $(C_2H_5)_4N^+I^-$, iar cu sulf dă naștere sulfurii de tetraetil-amoniu. La încălzirea soluției se descompune imediat în $(C_2H_5)_3N$ și $C_2H_5\cdot$ care se dimerizează dînd butan.

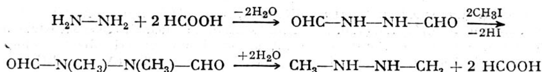
Azo-derivați și hidrazine alifatice. Azo- și hidrazo-derivații aromatici se deosebesc mult de compușii corespunzători alifatici, atît în ce privește prepararea cît și proprietățile.

Azo-derivații alifatici și dialchil-hidrazinele simetrice nu se pot obține prin reducerea nitro-derivaților în mediu alcalin, ca în seria aromatică. În schimb se poate aplica, în seria alifatică, o metodă fără analogie în cea aromatică, anume *alchilarea* hidrazinei și a derivaților ei.

Prin alchilarea hidrazinei, de ex. cu iodmetan, resturile alchil intră numai la unul din atomii de azot, obținîndu-se iodhidratul metilhidrzainei,

$H_2N-NHCH_3$, al dimetilhidrazinei nesimetrice, $H_2N-N(CH_3)_2$, și o sare cuaternară, $[H_2N-N(CH_3)_3]I$. Dialchil-hidrazinele nesimetrice se mai formează din nitrozamine, prin reducere (v. p. 564).

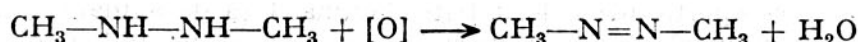
Dialchil-hidrazinele simetrice, cum este *dimetilhidrazina sim.*, se prepară pornindu-se de la hidrazină, care întîi se acilează prin încălzire cu acid formic, iar diformilhidrazina rezultată se metilează cu iodmetan sau mai bine cu dimetilsulfat, în mediu alcalin. Produsul obținut se saponifică apoi:



$$H_2N-NH_2 + 2\,HCOOH \xrightarrow{-2H_2O} OHC-NH-NH-CHO \xrightarrow[-2HI]{2CH_3I}$$

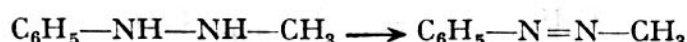
$$OHC-N(CH_3)-N(CH_3)-CHO \xrightarrow{+2H_2O} CH_3-NH-NH-CH_3 + 2\,HCOOH$$

Din aceste hidrazine simetrice se prepară azo-derivații, ca și în seria aromatică, prin dehidrogenare. Reacția aceasta nu are însă loc atît de ușor ca acolo (cu aer), ci sînt necesari agenți oxidanți mai puternici, cum este dicromatul de potasiu. Din dimetilhidrazina sim. se obține *azometanul*:



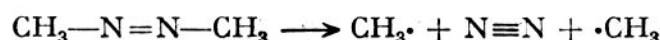
$$CH_3-NH-NH-CH_3 + [O] \longrightarrow CH_3-N=N-CH_3 + H_2O$$

Azo-derivații semiaromatici, cum este *benzenazometanul*, se obțin, în mod asemănător, prin dehidrogenare cu oxid de mercur:



$$C_6H_5-NH-NH-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-N=N-CH_3$$

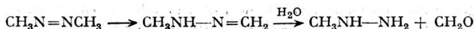
Azometanul, $CH_3N=NCH_3$, este un gaz incolor (p.f. 1,5°), mult mai puțin stabil decît azobenzenul. Prin încălzire la temperaturi de 450—550° se descompune dînd aproape numai etan și azot, alături de puțin metan și etenă. Descompunerea aceasta este o reacție omogenă în fază gazoasă, unimoleculară, dînd naștere inițial la radicali liberi metil:



$$CH_3-N=N-CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot + N\equiv N + \cdot CH_3$$

Radicalii metil pot fi recunoscuți prin metoda obișnuită a oglinzilor (p. 373).

Azometanul se descompune cu acid clorhidric concentrat în metilhidrazină și formaldehidă. Intermediar are loc, fără îndoială, o izomerizare la metilhidrazona formaldehidei, care se hidrolizează:

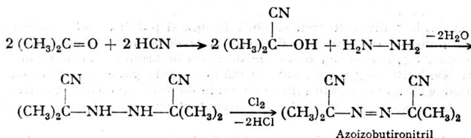


$$CH_3N=NCH_3 \longrightarrow CH_3NH-N=CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3NH-NH_2 + CH_2O$$

Azo-derivații semiaromatici sînt mai stabili decît cei alifatici, din cauza conjugării grupei azo cu nucleul aromatic, dar mai nestabili decît azo-derivații aromatici. *Benzenazoetanul*, $C_6H_5N=NCH_2CH_3$, este un lichid gălbui, care fierbe la 180° cu ușoară descompunere. Prin încălzire cu acizi diluați dă fenilhidrazină și acetaldehidă, care iau naștere printr-o izomerizare și hidroliză similare celor formulate mai sus.

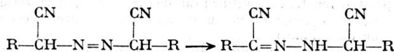
Importanță practică mare au dobîndit *azonitrilii alifatici* și unii compuși similari, prin utilizarea lor ca *promotori* în reacții de polimerizare (p. 267), de clorurare (p. 421), de clorosulfonare (p. 533) și, în general, ca substanțe din care se obțin ușor radicali liberi în soluție.

Azonitrilii se prepară condensînd o cetonă cu acid cianhidric și apoi cu hidrazină (ca sulfat) și oxidînd compusul hidrazinic obținut, cu apă de clor (J. Thiele, 1896):



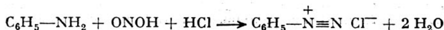
Azoizobutironitrilul, formulat mai sus, formează cristale cu p.t. cca. 109°, cu descompunere. Despre descompunerea termică a acestui compus, în radicali liberi, v. p. 376.

Prin metoda aceasta se pot prepara și azonitrili secundari, pornind de la aldehide în loc de cetone. Compușii aceștia sînt mai puțin folositori pentru obținerea radicalilor liberi, căci se izomerizează ușor, în dizolvanți polari, dînd hidrazone:



2. DIAZO-DERIVAȚI AROMATICI

Prin tratarea aminelor primare aromatice cu acid azotos, în soluție apoasă, în prezența unui acid mineral puternic, clorhidric, sulfuric sau azotic, se formează *săruri de diazoniu* (Peter Griess, 1858). Din anilină, în prezența acidului clorhidric, se obține *clorura de benzendiazoniu* sau *clorura de diazobenzen*:



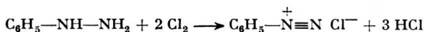
Aminele aromatice se deosebesc astfel fundamental de cele alifatice care, tratate în mod asemănător, dau numai alcool și azot molecular (v. p. 444).

Reacția prin care se obțin sărurile de diazoniu, *diazotarea aminelor primare*, se efectuează, în practică, între 0 și +5°, sărurile de diazoniu fiind stabile numai la temperatură joasă. În soluția apoasă a aminei, conținînd un exces de acid mineral (2,5 — 3 moli), se picură agitînd o soluție concentrată și rece de nitrit de sodiu (1 mol). Reacția este rapidă și se obțin soluții apoase ale sărurilor de diazoniu, acestea fiind, cu puține excepții, ușor solubile în apă.

Aminele aromatice cu bazicitate mică, ale căror săruri sînt în mare parte disociate hidrolitic în apă, cum sînt nitroanilinele, nu se pot diazota în mediu apos. Diazotarea se efectuează, în acest caz, în acid sulfuric concentrat, iar nitritul de sodiu se adaugă solid.

Pentru a obține *săruri de diazoniu în stare solidă*, se dizolvă sau se suspendă sarea aminei cu un acid tare, în acid acetic glacial și se adaugă, la rece, un ester al acidului azotos, nitrit de amil sau de etil. Sarea de diazoniu se precipită apoi cu eter. O reacție similară se poate realiza și în alcool anhidru, cu HCl gazos uscat.

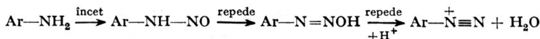
O altă metodă pentru a obține săruri de diazoniu solide constă în tratarea fenilhidrazinei, în soluție alcoolică, la —80°, cu clor:



$$C_6H_5—NH—NH_2 + 2\,Cl_2 \longrightarrow C_6H_5—\overset{+}{N}\equiv N\ Cl^- + 3\,HCl$$

Unele săruri de diazoniu sînt greu solubile în apă și pot fi astfel izolate în stare solidă. Printre acestea se numără percloraţii de diazoniu şi *perhalogenurile*. Cele din urmă se obţi ı tratînd bromura de diazobenzen, cu o soluţie de brom în bromură de potasiu. *Perbromura de diazobenzen*, $[C_6H_5N\equiv N]Br_3$, se precipită sub formă de cristale galbene. Ionul Br_3^-, din această substanţă, este analog cu ionul I_3^-, din soluţia de iod în iodură de potasiu. Cedează ca şi acesta, uşor, o moleculă de halogen (de ex. cînd vine în contact cu o alchenă capabilă de a adiţiona brom).

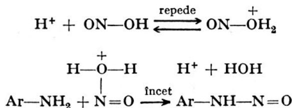
Mecanismul reacţiei de diazotare. Prin analogie cu formarea nitrozaminelor la nitrozarea aminelor secundare (p. 564), este mai mult decît probabil că la diazotarea aminelor primare se formează intermediar o nitrozamină primară. În soluţie acidă, aceasta se transformă într-un ion de diazoniu:



$$Ar—NH_2 \xrightarrow{\text{încet}} Ar—NH—NO \xrightarrow{\text{repede}} Ar—N{=}NOH \xrightarrow[+H^+]{\text{repede}} Ar—\overset{+}{N}\equiv N + H_2O$$

Prin măsurători cinetice, efectuate în diferite condiţii de reacţie (E. D. Hughes şi C. K. Ingold, 1958), s-a dovedit că acidul azotos nu reacţionează ca atare (HNO_2), ci se transformă întîi într-o formă activă, printr-o reacţie de echilibru rapidă (preechilibru). Reacţia lentă, determinantă de viteză, este reacţia acestei forme active cu amina primară (care reacţionează sub formă de amină liberă, nu de ion de amoniu).

Cînd diazotarea se efectuează în soluţie apoasă acidă (cca. 0,05 molară), forma activă este acidul conjugat al acidului azotos:



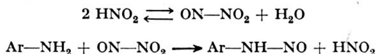
$$H^+ + ON—OH \xrightleftharpoons{\text{repede}} ON—\overset{+}{O}H_2$$

$$Ar—NH_2 + \underset{N=O}{\overset{H—\overset{+}{O}—H}{|}} \xrightarrow{\text{încet}} Ar—NH—N{=}O \quad H^+ + HOH$$

iar expresia cinetică a reacţiei este de ordinul III:

$$v = k_3\,[H^+]\,[HNO_2]\,[ArNH_2]$$

În soluţie neutră sau foarte slab acidă (0,002 molară), forma activă a agentului de nitrozare este trioxidul de azot şi mersul reacţiei este următorul:



$$2\,HNO_2 \rightleftharpoons ON—NO_2 + H_2O$$

$$Ar—NH_2 + ON—NO_2 \longrightarrow Ar—NH—NO + HNO_2$$

Forma generală a expresiei cinetice depinde în acest caz de reactivitatea aminei. Dacă aceasta este foarte reactivă, trioxidul de azot se consumă pe măsură ce se formează; viteza de reacţie este egală cu viteza de formare a trioxidului de azot şi este independentă de natura şi concentraţia aminei, iar cinetica este de ordinul II:

$$v = k_2\,[HNO_2]^2$$

Dacă însă amina nu este reactivă, ea se combină încet cu trioxidul de azot existent în soluţie în concentraţie mică, iar expresia cinetică a reacţiei devine de ordinul III:

$$v = k_3\,[HNO_2]^2\,[ArNH_2]$$

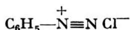
Variind natura aminei și concentrația acidului din soluție se obțin ordine de reacție intermediare între II și III.

În soluții conținînd ioni de clor sau brom (diazotare cu HCl sau HBr) apar ca forme active ale agentului de nitrozare clorura de nitrozil, NOCl, respectiv bromura de nitrozil, NOBr, care se comportă în același mod ca trioxidul de azot.

Aminele se diazotează cu atît mai ușor cu cît sînt mai bazice. Cînd bazicitatea aminei este mult scăzută, din cauza unui substituent atrăgător de electroni din nucleu, cum este cazul la nitroaniline, diazotarea nu reușește decît în soluție de acid sulfuric conc. sau în alți acizi tari. În acest caz, forma activă a agentului nitrozant este probabil ionul de nitrozoniu, NO^+ (v. p.548).

Sărurile de diazoniu solide sînt explozive și, din această cauză, greu de mînuit. Pentru cele mai multe scopuri nu se izolează sărurile solide, ci se utilizează direct soluțiile lor apoase, inofensive, obținute în modul arătat mai sus. Din cauza ușurinței cu care se prepară și a reactivității lor multiple, combinațiile diazoice au o mare importanță pentru chimia aromatică.

Diversele forme ale diazo-derivaților. 1. *Sărurile de diazoniu* sînt sărurile unor baze tari, comparabile cu sărurile cuaternare de amoniu (de aici terminația *oniu*) (W. Blomstrand, 1869). Din această cauză se admite că sarcina electrică a ionului de diazoniu se află la atomul de azot legat de restul fenil:

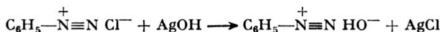


Formulele mai vechi, cu ambii atomi de azot trivalenți, de felul R—N=N—Cl, nu redau caracterul de sare al acestor compuși.

Sărurile de diazoniu formează săruri duble cu anioni complecși, insolubile sau greu solubile, de ex.:

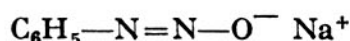
Tetracloro-zincații se formează prin adaos de clorură de zinc într-o soluție de sare de diazoniu și, fiind relativ stabili, sînt mult utilizați în tehnica vopsitoriei textile.

2. *Compușii formați prin acțiunea bazelor.* Baza liberă de diazoniu, *hidroxidul de diazoniu*, nu se poate obține în stare pură; ea se formează însă în soluție apoasă diluată, la tratarea clorurii de diazoniu cu oxid umed de argint:



Prin măsurarea conductibilității electrice a acestei soluții s-a putut stabili că hidroxidul de diazoniu este o bază tare, complet disociată în ioni (A. Hantzsch, 1912). El se descompune repede.

Prin tratarea sării de diazoniu cu un hidroxid alcalin în exces, la rece, se formează săruri de sodiu, numite *diazotați*:



Diazotații metalelor alcaline apar în două forme izomere: cei obținuți în modul arătat se numesc *diazotați normali.* Ei formează cristale incolore, nu explodează ca sărurile de diazoniu, dar nu se pot conserva multă vreme, căci se transformă (sub influența catalitică a urmelor de CO_2) în izomerii

stabili sau *izodiazotați* (Schraube și Schmidt, 1894). Aceștia se formează și din soluția diazotaților normali (sau a sării de diazoniu), prin încălzire cu hidroxid alcalin concentrat. Izodiazotații alcalini sînt mai stabili și mai puțin reactivi decît diazotații normali.

Reacția caracteristică pentru deosebirea diazotaților normali de izodiazotați este cuplarea cu fenoli sau amine terțiare (v. p. 608). Numai diazotații normali dau această reacție. Prin tratare cu acizi minerali, atît diazotații normali cît și izodiazotații se transformă în sarea de diazoniu inițială.

Diazotații sînt sărurile unor acizi slabi, numiți impropriu diazohidrați, și al căror nume corect este *diazoacizi*:

$$C_6H_5—N=N—OH$$

Numai diazoacidul provenit din izodiazotat poate fi obținut în stare liberă, cristalizată, prin neutralizarea soluției izodiazotatului cu un acid. Diazoacidul formei normale, preparat în același mod, se descompune imediat, chiar în soluție, dînd un *diazooxid*.

Relațiile dintre diversele forme ale diazo-derivaților pot fi redate în schema alăturată:

$$C_6H_5—\overset{+}{N}\equiv N\ Cl^- \underset{HCl}{\overset{NaOH}{\rightleftarrows}} \underset{\text{NaO}}{\overset{C_6H_5}{N=N}} \xrightarrow{\text{izom.}} \underset{\text{ONa}}{\overset{C_6H_5}{N=N}}$$

$\text{Benzenizodiazotat de sodiu} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Clorură de benzendiazoniu}$

Clorură de benzendiazoniu — Benzendiazotat de sodiu, normal — Benzenizodiazotat de sodiu

HCl ↑↓ Ag_2O — ↓ acid — NaOH ↑↓ HCl

$$C_6H_5—\overset{+}{N}\equiv N\ HO^- \overset{\text{izom.}}{\rightleftarrows} \underset{\text{HO}}{\overset{C_6H_5}{N=N}} \qquad \underset{\text{OH}}{\overset{C_6H_5}{N=N}}$$

Hidroxid de benzendiazoniu — Benzendiazoacid normal (neizolabil) — Benzenizodiazoacid

↓ $-H_2O$ — ↑↓ izom.

$$(C_6H_5—N=N—)_2O \qquad C_6H_5—NH—NO$$

Diazooxid — Nitrozamină primară

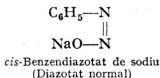
Apariția diverselor forme ale combinațiilor diazoice depinde, după cum se vede, de concentrația ionilor de hidrogen din soluție: în soluție acidă, echilibrul este favorabil formării sărurilor de diazoniu; în soluție bazică

sînt stabili diazotații; în soluție neutră se formează diazoacizii sau hidroxizii de diazoniu, care însă nu sînt stabili.

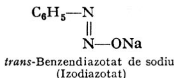
După cum s-a arătat mai sus, *diazoacizii normali* nu pot fi obținuți ca substanță. În unele cazuri, de ex. la *p*-clor-derivat, se obțin, prin acidularea soluției diazotatului normal cu acid acetic, *diazooxizi* (diazoanhidride), care provin fără îndoială din două molecule de diazoacid normal, prin eliminare de apă, așa că li se atribuie formule ArN=N—O—N=NAr. Acești compuși se prezintă ca pulberi galbene, extrem de explozive și, din cauza aceasta, greu de analizat. Acești diazooxizi conțin însă desigur grupa diazo într-o formă mai mult sau mai puțin neschimbată, căci regenerează sarea de diazoniu cu acizii tari.

Cunoașterea *izodiazoacizilor* se sprijină pe date experimentale mai sigure. Prin adăugarea unui echivalent de acid acetic soluției reci de *p*-nitro-benzenizodiazotat de sodiu, se precipită un solid cristalin *incolor*, care explodează cînd este încălzit la 55°, dar se poate conserva cîteva ore la temperatura camerei. Acest compus se transformă în sarea de diazoniu cînd se introduce HCl gazos în soluția sa în cloroform și regenerează izodiazotatul cu baze. Dacă se conservă cîtva timp soluția în cloroform sau benzen, acest compus se transformă într-un *izomer galben*, care nu mai dă sarea de diazoniu la introducere de HCl gazos și nu poate fi extras din soluție prin agitare cu alcalii (deși dă sarea de diazoniu, respectiv diazotatul, cînd este tratat direct cu acizi sau cu baze dizolvate în apă). Același compus galben se obține cînd se saturează soluția de izodiazotat cu CO_2. Cu toată nestabilitatea mare a acestor compuși, comportarea lor amintește pe a nitroderivaților (p.542), unde de asemenea neutralizarea sării de sodiu cu CO_2 duce la forma neutră „normală", în timp ce neutralizarea cu acizi tari dă forma *aci*. Din cauza aceasta se poate afirma, cu un mare grad de probabilitate (după Hantzsch), că substanța incoloră este *izodiazoacidul*, iar cea galbenă este o *nitrozamină primară* (v. formulele în schema de mai sus). Spectrul de absorbție al formei galbene, mult diferit de al formei incolore, se aseamănă cu al acetatului $C_6H_5N(COCH_3)NO$, ceea ce întărește concluzia de mai sus. (Formula nitrozaminică pentru izodiazoacizi a fost propusă de von Pechmann, 1892.)

3. *Izomeria cis-trans la diazo-derivați.* După Hantzsch (1894), izomeria dintre diazotații normali și izodiazotați este de natură sterică, și anume geometrică, datorită, ca și la combinațiile corespunzătoare ale carbonului, împiedicării rotației libere în jurul legăturii N=N. Diazotații normali sînt izomeri *cis*, iar izodiazotații, izomeri *trans*. (Se mai utilizează și denumirile vechi, *sin* pentru formele *cis* și *anti*[1] pentru cele *trans*.)



cis-Benzendiazotat de sodiu
(Diazotat normal)



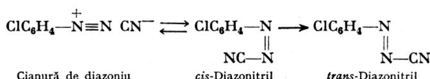
trans-Benzendiazotat de sodiu
(Izodiazotat)

Se cunosc și alți compuși, proveniți din diazo-derivați, care apar în forme izomere *cis* și *trans*. Prin tratarea, la temperatură joasă, a soluției unei sări de diazoniu, de ex. a clorurii de *p*-clorbenzendiazoniu (obținută prin diazotarea *p*-cloranilinei), cu cianură de potasiu, se formează în primul moment cianura de diazoniu, o sare adevărată, incoloră.

Această sare suferă, după scurtă vreme, izomerizare spontană (analoagă cu trecerea hidroxidului de diazoniu în diazoacid) și anume grupa CN se leagă covalent de unul din atomii de azot. Noua combinație nu mai este disociată. Între sarea veritabilă și acest *diazonitril* se stabilește un echilibru care, în unele cazuri, poate fi bine observat: în soluție apoasă diluată, echili-

[1] v. nota de la p. 313.

brul este deplasat spre sarea disociată (care conduce curentul electric); în soluție alcoolică și în alți dizolvanți predomină diazonitrilul neionizat:



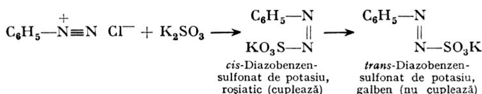
Diazonitrilul cu p.t. 28°, format prin izomerizarea cianurii de diazoniu, nu este stabil; el trece spontan într-o formă izomeră stabilă (cu p.t. 160°). Compusului labil i se atribuie forma *cis*, iar celui stabil forma *trans*.

Cei doi izomeri se deosebesc și prin reacțiile lor chimice. Forma *cis* cuplează cu fenolii, întocmai ca *cis*-diazotații. Tratată cu praf de cupru degajă azot și dă un nitril:

Forma *trans* nu reacționează în acest mod. În schimb poate fi transformată, prin hidroliză, în acidul corespunzător, R—N=N—COOH.

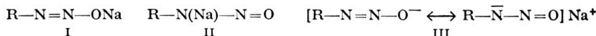
trans-Diazonitrilul se transformă în *cis*-diazonitril, sub influența luminii, care furnizează energia necesară acestei izomerizări. Fenomenul poate fi observat astfel: soluția *trans*-diazonitrilului nu reacționează cu azotatul de argint; după expunere la lumină însă, această soluție depune cu azotatul de argint, cianura de argint, căci *cis*-diazonitrilul format este în echilibru cu cianura de diazoniu (după cum s-a formulat mai sus), iar aceasta ionizează formînd ionul cian. Izomerizarea fotochimică a formei stabile în forma nestabilă este caracteristică și pentru alți izomeri geometrici (v. p. 584).

Un alt caz de izomerie se observă la *acizii diazosulfonici*, care se obțin, sub formă de săruri de potasiu, prin acțiunea sulfitului de potasiu asupra unei săruri de diazoniu (v. p. 588):



Cercetarea spectrelor de absorbție ale diazosulfonaților a dovedit, la fel ca la diazonitrili, că prin expunerea formei stabile la lumina ultravioletă ea se transformă în forma labilă (descompunîndu-se în parte ireversibil). În general, prin aplicarea metodelor fizice moderne (refractometrie, momente electrice, spectre în infraroșu) s-a ajuns la concluzii sprijinind categoric teoria că izomeria diazo-derivaților este o izomerie sterică *cis-trans* (Le Fèvre, 1947).

Problema dacă izomeria diazo-derivaților este de natură sterică sau structurală a provocat lungi discuții și cercetări. Pe vremea cînd nu se făcea o distincție între electrovalență și covalență, s-a propus pentru diazotații normali formula I și pentru izodiazotați formula II (E. Bamberger, 1894—1910).



Aceste două formule nu reprezintă însă două substanțe diferite, ci una și aceeași, anume o sare cu anion conjugat III.

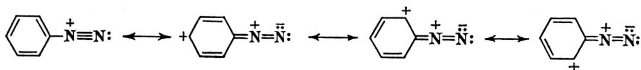
Prin metilarea benzenizodiazotatului de sodiu, cu iodură de metil, se obține *nitrozometil-anilina*, $C_6H_5N(NO)CH_3$. Acest fapt confirmă aparent teoria de mai sus. S-a constatat mai tîrziu că același compus se obține, pe aceeași cale, și din diazotatul normal (deși cu randament mai mic), în timp ce metilarea izodiazotatului de argint duce la un *diazoeter*, $C_6H_5N=N—OCH_3$, nestabil, exploziv, cuplînd cu fenolii. În realitate, reacțiile de substituție ale ionilor mezomeri nu pot servi la stabilirea structurii substanțelor tautomere din care provin, fiindcă acești ioni pot reacționa în două poziții diferite (v. vol. II, „Tautomeria").

După o altă teorie (A. Angeli, 1917), diazotatul normal ar avea structura R—N(O)=NNa, iar izodiazotatul R—N=N—ONa. Nici această concepție nu s-a putut susține, căci ambii diazotați dau, prin oxidare cu apă oxigenată sau fericianură, *aril-nitramine*, R—$NHNO_2$, ceea ce dovedește că, în ambii diazotați, oxigenul este legat de azotul marginal.

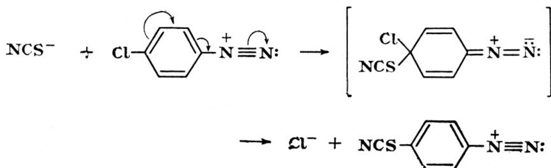
În cursul acestor cercetări s-au utilizat, pentru prima oară pe scară mai mare, metode fizice pentru elucidarea unei structuri chimice (mai ales de către Hantzsch).

4. *Reactivitate și structură. a.* Diazo-derivații aromatici sînt combinații relativ nestabile. Cei doi atomi de azot se desprind ușor sub formă de molecule N_2, parțial preformate în ionul de diazoniu, $[Ar—N\equiv N:]^+$; restul aromatic este părăsit sub formă de cation (sau de radical liber). Un mare număr de reacții ale diazo-derivaților comportă, în prima etapă, o asemenea descompunere ireversibilă, după cum se va arăta mai departe.

Totuși cationul sărurilor de diazoniu aromatice, de ex. $[C_6H_5—N\equiv N]^+$, este incomparabil mai stabil decît cationul similar alifatic, $[CH_3—N\equiv N]^+$, a cărui existență trecătoare este numai bănuită din anumite reacții ale sale (v. p. 614). Stabilitatea relativ mare a cationului diazo-derivaților aromatici este datorită conjugării grupei diazo cu electronii π ai nucleului aromatic (fiind deficientă în electroni, grupa diazo deplasează spre ea electroni π din nucleu):



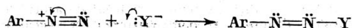
b. Conjugarea de acest tip se manifestă prin ușurința cu care grupe ca halogenii și NO_2, din pozițiile *orto* și *para* ale nucleului aromatic, sînt deslocuite de reactanți nucleofili din soluție. (Aductul în paranteze este intermediarul admis de teorie în substituția aromatică nucleofilă):



O deslocuire similară a fost observată la diazotarea 2,4-dinitroanilinei: una din grupele nitro este înlocuită cu OH, sub acțiunea apei, regăsindu-se în soluție ca ion NO_2^-.

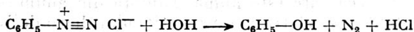
Grupa N_2^+ activează nucleul aromatic față de atacul prin reactanți nucleofili mai puternic chiar decît grupele NO_2 și $^+NR_3$, cunoscute pentru acest efect (efect $-E$, respectiv $-I$; v. vol. II).

c. Pe de altă parte, deficitul în electroni al grupei diazo conferă acestei grupe caracter electrofil, făcînd-o aptă să formeze legături covalente între atomul de azot marginal și reactanți nucleofili $:Y^-$, cum sînt ionii HO^- (p. 595), CN^- (p. 597), SO_3^{2-} (p. 588 și 598), grupa NH_2 și nucleul aromatic (reacții în care se conservă grupa N=N; v. p. 607):



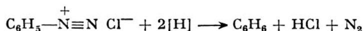
Reacțiile diazo-derivaților. Înlocuirea grupei diazo. Reacțiile diazoderivaților se împart în două categorii: unele în care se elimină azotul, sub forma unei molecule de azot, și se înlocuiește cu o nouă grupă, altele în care catena de azot se păstrează. Principalele reacții din prima categorie sînt:

1. *Înlocuirea grupei diazo cu hidroxil.* După cum s-a spus mai sus, diazotarea aminelor primare, prin care se obțin soluțiile sărurilor de diazoniu se face la rece. Dacă se încălzesc aceste soluții, la 50—80° sau la fierbere se degajă intens azot și se obțin fenoli:

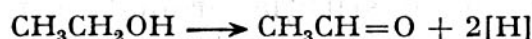


Reacția aceasta este una dintre metodele principale pentru prepararea fenolilor și are aplicații întinse.

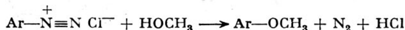
2. *Înlocuirea grupei diazo cu hidrogen.* Prin tratarea soluțiilor sărurilor de diazoniu cu anumiți agenți reducători, grupa diazo se înlocuiește cu hidrogen:



Reacția aceasta se efectuează de obicei diazotînd amina în soluție alcoolică și apoi încălzind. Hidrogenul este cedat de alcool, care trece în aldehidă:



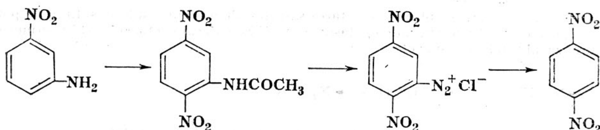
Paralel cu înlocuirea grupei diazo cu hidrogen se produce adesea o reacție secundară, ducînd la eteri ai fenolilor:



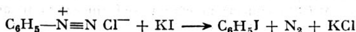
Proporția în care are loc această reacție secundară depinde de substituenții din molecula sării de diazoniu (grupa NO_2 și halogenii ajută reducerea, grupa CH_3 dimpotrivă favorizează formarea eterilor). Aciditatea soluției influențează de asemenea mersul reacției. Astfel, clorura de benzendiazoniu reacționează cu metanolul, în soluție acidă, dînd anisol (90—95%); în prezență de acetat de sodiu și în absența aerului, produsul principal este benzenul (85—90%) (D. F. DeTar, 1955).

Rezultate mai bune decît alcoolii, în reacţia de înlocuire a grupei diazo cu hidrogen, dau: acidul hipofosforos şi eteri ciclici ca dioxanul şi tetrahidrofuranul (v. p. 514).

Reacţia de înlocuire a grupei diazo cu hidrogen este utilizată pentru obţinerea unor compuşi greu accesibili sau inaccesibili pe altă cale. Aşa de ex., cea mai simplă metodă pentru a obţine 1,3,5-tribrombenzenul porneşte de la 2,4,6-tribromanilină, care se diazotează şi apoi se reduce. Pentru a obţine *p*-dinitrobenzenul, se porneşte de la *m*-nitroanilină, care întîi se acetilează pentru a proteja grupa amino, apoi se nitrează; după îndepărtarea grupei acetil prin hidroliză, se diazotează în soluţie alcoolică:

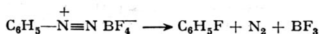


3. *Înlocuirea grupei diazo cu halogen.* Dacă se tratează soluţia acidă obişnuită a unei sări de diazoniu, la rece, cu iodură de potasiu şi apoi se încălzeşte, se obţine iodbenzen cu randament bun:



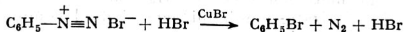
$$C_6H_5—\overset{+}{N}{\equiv}N\ Cl^- + KI \longrightarrow C_6H_5I + N_2 + KCl$$

Prin tratarea unei soluţii de sare de diazoniu cu o soluţie conţinînd acid fluoroboric ($H[BF_4]$; se lucrează cu o soluţie de acid boric în acid fluorhidric de 40%) se precipită fluoroboratul de diazoniu greu solubil şi relativ stabil. Prin încălzirea acestuia se obţine fluorbenzen cu randament mijlociu (65%) (Schiemann, 1927):



$$C_6H_5—\overset{+}{N}{\equiv}N\ BF_4^- \longrightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

Reacţia nu dă, în această formă, rezultate bune cînd este aplicată la prepararea compuşilor cloruraţi şi bromuraţi aromatici. Aceştia se obţin însă, cu randamente mari, dizolvînd clorură sau bromură cuproasă, în acidul clorhidric, respectiv bromhidric, cu care se face descompunerea sării de diazoniu (reacţia lui T. Sandmeyer, 1884):



$$C_6H_5—\overset{+}{N}{\equiv}N\ Br^- + HBr \xrightarrow{CuBr} C_6H_5Br + N_2 + HBr$$

Pulberea de cupru (aşa-numitul „bronz de cupru" sau „cupru natural C") acţionează la fel. Efectul catalitic al cuprului se întîlneşte şi în alte reacţii de substituţie ale nucleului aromatic (p. 344).

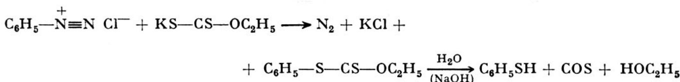
4. *Înlocuirea grupei diazo cu cian.* Reacţia lui Sandmeyer se aplică şi la sarea cuproasă a acidului cianhidric. Din clorură de diazobenzen şi cianură cuproasă se obţine nitrilul acidului benzoic, ***benzonitrilul***:

$$C_6H_5—\overset{+}{N}{\equiv}N\ Cl^- + CuCN \longrightarrow C_6H_5CN + N_2 + CuCl$$

Reacția are o importanță preparativă deosebită, fiindcă prin ea se creează o legătură nouă C—C. Nitrilii pot fi transformați prin saponificare în acizi. Nitrilii aromatici nu se pot obține, ca nitrilii alifatici, din compuși halogenați și cianură de potasiu, deoarece atomul de halogen, legat de nucleul aromatic, nu este destul de reactiv (v. p. 427). Metoda de față are în seria aromatică aceeași valoare preparativă ca reacția compușilor halogenați cu cianurile alcaline, în seria alifatică.

5. *Înlocuirea grupei diazo cu grupe conținînd sulf, azot și arsen.* Analog reacțiilor descrise mai sus, se poate înlocui grupa diazo cu diferite alte grupe de atomi. Unele dintre aceste reacții au importanță preparativă.

a. Tiofenoli, ArSH, se obțin prin tratarea sărurilor de diazoniu cu hidrosulfură de potasiu (KSH) sau, mai bine, cu xantogenat de potasiu (v. p. 857). Esterul xantogenic astfel obținut trece prin hidroliză alcalină în tiofenol:

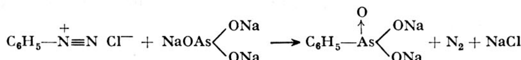


$$C_6H_5—\overset{+}{N}\equiv N\ Cl^- + KS—CS—OC_2H_5 \longrightarrow N_2 + KCl +$$

$$+ C_6H_5—S—CS—OC_2H_5 \xrightarrow[(NaOH)]{H_2O} C_6H_5SH + COS + HOC_2H_5$$

b. Azide aromatice, ArN_3, se obțin prin tratarea sărurilor de diazoniu cu azidă de sodiu (fără catalizator; v. p. 618). *Nitro-derivați* aromatici, $ArNO_2$, se formează în reacția sărurilor de diazoniu cu ioni de nitrit, NO_2^- (în prezența oxidului cupros). Reacția aceasta servește de ex. pentru a prepara (din β-naftilamină) β-nitronaftalina, care nu se formează la nitrarea directă a naftalinei (p. 536).

c. Acizi aril-arsonici. Prin tratarea sărurilor de diazoniu, în soluție diluată, cu arsenit de sodiu, în prezența unei cantități catalitice de sulfat de cupru, se introduce restul de acid arsenios la nucleul aromatic (H. Bart, 1922):

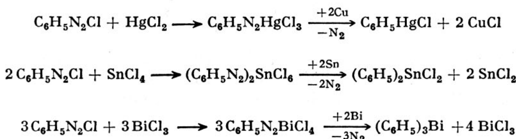


$$C_6H_5—\overset{+}{N}\equiv N\ Cl^- + NaOAs\langle^{ONa}_{ONa} \longrightarrow C_6H_5—\overset{O\uparrow}{As}\langle^{ONa}_{ONa} + N_2 + NaCl$$

Din sarea de sodiu astfel obținută se precipită, la acidulare, *acidul fenilarsonic*, $C_6H_5AsO(OH)_2$, cristalizat.

Printr-o metodă similară se obțin compuși ai fosforului.

6. *Înlocuirea grupei diazo cu metale.* Clorura de benzendiazoniu formează complecși cu clorurile metalelor grele, ca Hg, Sn, Pb, Sb și Bi. Aceștia sînt reduși de metale fin divizate, eliminînd azot și dînd compuși organo-metalici (A. N. Nesmeianov, 1929):



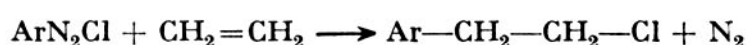
$$C_6H_5N_2Cl + HgCl_2 \longrightarrow C_6H_5N_2HgCl_3 \xrightarrow[-N_2]{+2Cu} C_6H_5HgCl + 2\,CuCl$$

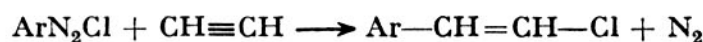
$$2\,C_6H_5N_2Cl + SnCl_4 \longrightarrow (C_6H_5N_2)_2SnCl_6 \xrightarrow[-2N_2]{+2Sn} (C_6H_5)_2SnCl_2 + 2\,SnCl_2$$

$$3\,C_6H_5N_2Cl + 3\,BiCl_3 \longrightarrow 3\,C_6H_5N_2BiCl_4 \xrightarrow[-3N_2]{+2Bi} (C_6H_5)_3Bi + 4\,BiCl_3$$

7. *Înlocuirea grupei diazo cu carbon. a.* Clorura de benzendiazoniu se adiționează la duble legături activate prin grupe carboxil sau nitril vecine (Meerwein, 1939):

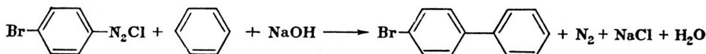
S-a găsit mai tîrziu că se pot adiționa, în mod similar, grupe aril la acrilonitril (Koelsch, 1943) și chiar la etenă și acetilenă. Reacția se efectuează, de obicei, în acetonă și decurge cu randamente mari (Bergmann, 1941):



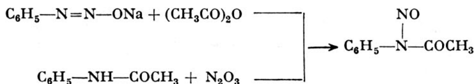


Cu acid cinamic se elimină și bioxid de carbon și se obțin stilbeni:

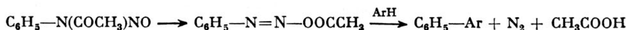
b. Arilarea nucleului aromatic. Prin alcalinizarea unei soluții de sare de diazoniu amestecată intim cu o hidrocarbură lichidă se obțin derivați ai bifenilului (Gomberg și Bachmann, 1924):



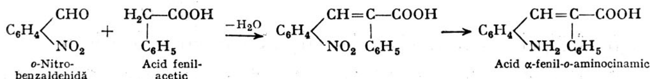
Din cauza neomogenității mediului de reacție, randamentele acestei reacții sînt mici. Rezultate mai bune se obțin cu diazo-derivați neionici, solubili în compuși aromatici, cum este *nitrozoacetanilida.* Acest compus se formează la acetilarea benzendiazotatului de sodiu cu anhidridă acetică, dar se obține mai ușor introducînd trioxid de azot într-o soluție de acetanilidă în acid acetic:



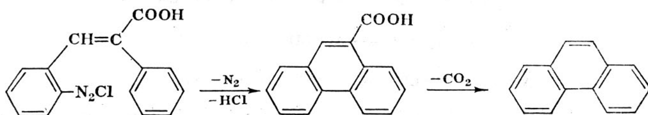
Nitrozoacetanilida (cristale galbene, relativ stabile la rece, cu p. t. cca. 50°) arilează la slabă încălzire compușii aromatici lichizi, după ce în prealabil se izomerizează într-un acetat de diazobenzen (E. Bamberger, 1896; D. H. Hey, 1934):



c. Sinteza fenantrenului (Pschorr, 1896). Se porneşte de la acidul α-fenil-*o*-aminocinamic, obţinut prin condensarea *o*-nitrobenzaldehidei cu acid fenil-acetic (reacţie Perkin, v. p. 685) şi reducerea produsului acestei reacţii:

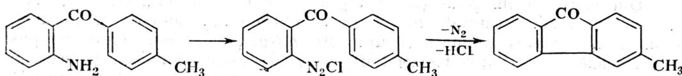


Amino-acidul astfel obţinut are configuraţia *cis*. Prin diazotare şi descompunerea compusului diazoic cu pulbere de cupru se obţine *acidul 9-fenantren-carboxilic*; acesta trece prin decarboxilare în fenantren:

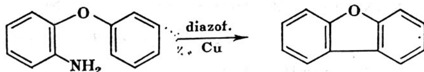


Reacţia poate servi şi pentru sinteza unor derivaţi ai fenantrenului. Se introduc în acest caz, în prealabil, substituenţi potriviţi în molecula *o*-nitro-benzaldehidei sau a acidului fenilacetic. Pornind de la *cis*-2-aminostilben se obţine, în mod similar, fenantren. *trans*-2-Aminostilbenul, diazotat şi descompus cu pulbere de cupru, dă numai *trans*-2-hidroxistilben.

d. Sinteze de derivaţi ai fluorenului şi dibenzofuranului. Printr-un procedeu analog sintezei Pschorr a fenantrenului, se obţin derivaţi ai fluorenului, respectiv ai dibenzofuranului, pornindu-se de la derivaţi ai difenilmetanului, respectiv ai difeniloxidului, cu o grupă NH_2 în poziţia *orto*. Ca exemplu menţionăm o sinteză a 3-metilfluorenonei (Ullmann, 1898):

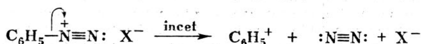


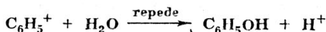
şi alta a dibenzofuranului:



Mecanismele reacţiilor de înlocuire a grupei diazo aromatice. În reacţiile de înlocuire a grupei diazo, diazo-derivaţii aromatici se descompun atît heterolitic cît şi homolitic. Mecanismul este determinat, în primul rînd, de natura dizolvantului şi, într-o mai mică măsură, de substituenţii din nucleul aromatic. În dizolvanţi cu putere mare de ionizare (în special apa) şi în soluţii acide este preferat mecanismul heterolitic; în dizolvanţi nepolari (acetonă, benzen) şi în soluţii bazice (în care se formează compuşi neionici ca ArN=NOH) intervine mecanismul homolitic. Joacă de asemenea un rol însemnat (nu întotdeauna bine înţeles) formarea de complecşi intermediari şi unii catalizatori.

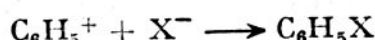
1. *Mecanismul heterolitic. a.* În soluţie apoasă *diluată*, acidă, ionul de diazoniu se descompune termic, eliminînd o moleculă de azot şi dînd naştere unui cation aril:





Cinetica reacţiei este de ordinul I. Viteza de reacţie nu variază cu natura şi concentraţia anionului X^-. Viteza de formare a fenolului este aproape aceeaşi în H_2O şi în D_2O. Toate acestea dovedesc că etapa lentă, determinantă de viteză, a reacţiei, este formarea cationului aril, prin ruperea unei covalenţe, întocmai ca în substituţiile nucleofile unimoleculare la compuşi saturaţi (mecanismul SN1) (E. A. Moelwyn-Hughes; W. A. Waters; M. L. Crossley; 1940—42).

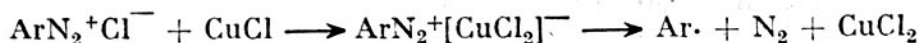
b. Înlocuirea *necatalizată* a grupei diazo cu clor, brom sau azidă decurge fără îndoială după acelaşi mecanism ionic ca hidroliza, dar ionii de clor, respectiv brom (X^-) fiind prezenţi în concentraţie mai mare (se lucrează în soluţii concentrate de HCl sau HBr), aceşti ioni pot concura şi ei pentru cationul organic:



Alături de această reacţie are însă întotdeauna loc şi reacţia cationului cu apa, ducînd la fenol. Din cauza aceasta randamentele în halogeno-benzeni sînt mici, după cum s-a mai spus.

Reacţia de înlocuire a grupei diazo cu iod decurge diferit, căci se formează un compus $ArN_2^+I_3^-$ care, fiind greu solubil, se precipită din soluţiile reci şi apoi se descompune termic (în $ArI + I_2 + N_2$). Ionul de triiodură ($I^- + I_2$) ia naştere prin oxidarea ionului de iodură cu urme de acid azotos rămase de la diazotare. Dacă acestea sînt îndepărtate prin adăugare de uree, reacţia ionului de diazoniu cu ionul de iod devine lentă, comparabilă cu reacţiile necatalizate ale ionilor de clor sau brom (Carey şi Millar, 1959). Compusul $ArN_2^+I_3^-$ este de fapt o pereche de ioni, la a cărei descompunere termică (colaps) reacţia cationului cu un anion vecin (revenire internă; v. p. 193) este mai probabilă decît reacţia sa cu o moleculă de dizolvant. Din acelaşi motiv se obţin cu randamente bune compuşii fluoruraţi la descompunerea fluoroboraţilor $ArN_2^+BF_4^-$ solizi.

2. *Înlocuirea catalizată a grupei diazo.* Rolul halogenurilor cuproase în reacţia Sandmeyer nu este încă bine lămurit. După una din ipotezele propuse, reacţia ar avea un mecanism radicalic (W. A. Waters, 1942). Ionul complex de Cu(I) rezultat din clorura de diazoniu şi clorura cuproasă cedează un electron ionului de diazoniu, care trece într-un radical liber aril. Acesta extrage un atom de clor din clorura cuprică, regenerînd clorura cuproasă:



Unele observaţii, de ex. iniţierea polimerizării acrilonitrilului şi clorurarea acetonei (v. mai departe) de către clorura de benzendiazoniu, în condiţiile reacţiei Sandmeyer, indică prezenţa radicalilor liberi şi sprijină deci acest mecanism.

O altă ipoteză admite formarea unui complex cu atom central de Cu(I). La descompunerea acestuia ar avea loc combinarea internă a arilului cu clorul (Cowdrey şi Davies; Pfeil; 1949):

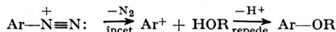
În acest complex cuprul este probabil donorul de electroni, aşa cum arată formula de mai sus (Zollinger, 1961).

Acest mecanism explică mai bine cinetica reacţiei şi apariţia anumitor produşi secundari. De asemenea explică acţiunea catalitică specifică a cuprului monovalent. (Reacţia este catalizată şi de $CuCl_2$, $CoCl_2$ şi $FeCl_3$, însă viteza este mult mai mică). Deşi nu au putut fi izolaţi complecşi ai cuprului monovalent (în timp ce sărurile de diazoniu formează complecşi stabili cu alte halogenuri metalice), este probabil că cele două mecanisme nu sînt principial deosebite (nestabi-

litatea complexului de Cu(I) fiind tocmai o condiție a catalizei). Este, pe de altă parte, posibil ca acest complex să se descompună parțial și cu formare de radicali liberi Ar·.

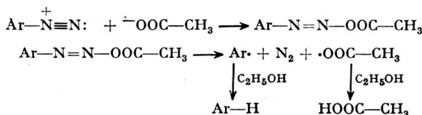
Nu se știe nimic precis despre mecanismul catalizei prin cupru metalic. Reacția se petrece probabil pe suprafața metalului. Cuprul este un catalizator eficace și în alte reacții în care apar ca intermediari radicali liberi (p. 344) sau carbene (p. 392). Nu este exclus să se formeze un compus superficial printr-o covalență între cupru și radical. În acest sens pledează existența unor complecși ArCu(piridină)$_4$, obținuți din pulbere de cupru și fluoroborați de diazoniu, la 80° (Whaley și Starkey, 1943).

3. *Înlocuirea grupei diazo cu hidrogen.* Fără îndoială că formarea de eteri aromatici, din săruri de diazoniu și alcooli în soluție acidă, este o reacție cu mecanism heterolitic, analoagă reacției cu apa:



$$Ar—\overset{+}{N}\equiv N: \xrightarrow[\text{încet}]{-N_2} Ar^+ + HOR \xrightarrow[\text{repede}]{-H^+} Ar—OR$$

Reacția în soluție tamponată cu acetat are însă, cu mare probabilitate, mecanism radicalic. Ionul de acetat, mai nucleofil decît ionul de clor, formează cu ionul de diazoniu un acetat neionizat, care se descompune termic în radicali liberi:



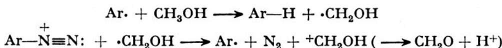
$$Ar—\overset{+}{N}\equiv N: + {}^-OOC—CH_3 \longrightarrow Ar—N{=}N—OOC—CH_3$$

$$Ar—N{=}N—OOC—CH_3 \longrightarrow Ar\cdot + N_2 + \cdot OOC—CH_3$$

$$Ar\cdot \xrightarrow{C_2H_5OH} Ar—H \qquad \cdot OOC—CH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} HOOC—CH_3$$

Prin folosire de alcooli marcați în poziția α cu tritiu (L. Melander, 1952) sau cu deuteriu (G. P. Miklukhin, 1953) s-a dovedit că atomul de hidrogen transferat de la alcool la diazoderivat este cel legat de carbon, nu cel legat de oxigen.

Reacția decurge deci (în absența aerului) astfel:

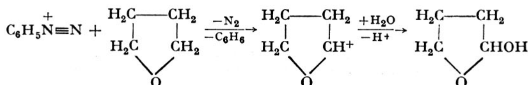


$$Ar\cdot + CH_3OH \longrightarrow Ar—H + \cdot CH_2OH$$

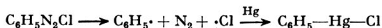
$$Ar—\overset{+}{N}\equiv N: + \cdot CH_2OH \longrightarrow Ar\cdot + N_2 + {}^+CH_2OH\ (\longrightarrow CH_2O + H^+)$$

În prezența aerului, reacția ia un curs diferit și complicat. Se formează 25—70% rășini neidentificate, alături de benzen, anisol, bifenil și azobenzen.

Eterii (în special cei miscibili cu apa, cum sînt dioxanul și tetrahidrofuranul) reduc diazoderivații neașteptat de ușor. Eterii se transformă în hidroxi-derivați izolabili; se admite că mecanismul este ionic (H. Meerwein, 1958):

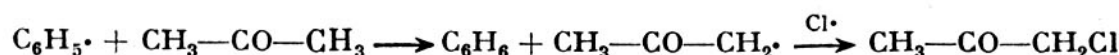


4. *Înlocuirea homolitică a grupei diazo aromatice. a.* Prin descompunerea clorurii de benzendiazoniu, suspendată în acetonă, în prezență de metale (Hg, Sn, Sb, As, Te și altele) se obțin compuși organo-metalici. Reacțiile acestea amintesc de metoda oglinzilor pentru decelarea radicalilor liberi gazoși (p. 373) și dovedesc apariția radicalilor liberi fenil în soluție (Waters, 1937):



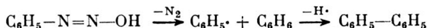
$$C_6H_5N_2Cl \longrightarrow C_6H_5\cdot + N_2 + \cdot Cl \xrightarrow{Hg} C_6H_5—Hg—Cl$$

Simultan are loc și o reacție între radicalul fenil și acetona:

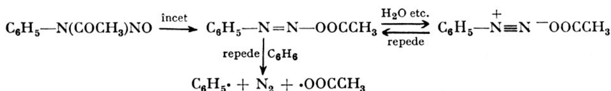


$$C_6H_5\cdot + CH_3—CO—CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + CH_3—CO—CH_2\cdot \xrightarrow{Cl\cdot} CH_3—CO—CH_2Cl$$

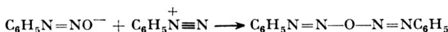
b. Reacţiile de arilare ale nucleului aromatic descrise mai sus decurg, de asemenea, prin radicali aril. În reacţia Gomberg-Bachmann, diazoacidul se dizolvă în hidrocarbura aromatică şi apoi se descompune dînd un radical liber fenil:

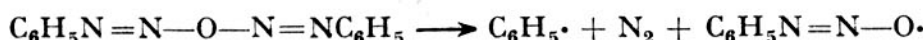


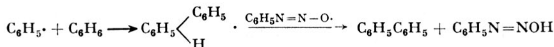
Deosebit de amănunţit a fost cercetată arilarea nucleului aromatic cu nitrozoacetanilidă. Viteza de reacţie este independentă de natura dizolvantului, iar cinetica reacţiei este de ordinul I. De aici rezultă că etapa lentă, determinantă de viteză, este o izomerizare, ducînd la acetatul de diazobenzen neionizat; acesta reacţionează mai departe repede. În dizolvanţi polari, diazo-acetatul ionizează, dînd un ion de diazoniu (viteza de formare a acestuia se măsoară prin cuplare cu β-naftol). În dizolvanţi nepolari (hidrocarburi aromatice) acetatul de diazobenzen se descompune în radicali liberi (viteza de reacţie se măsoară prin volumul azotului degajat şi este egală cu viteza de formare a colorantului la cuplare cu β-naftol) (R. Huisgen, 1949):

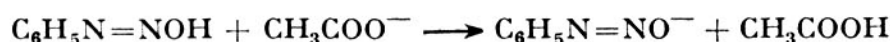


Apariţia de radicali liberi, într-o soluţie de nitrozoacetanilidă în dizolvanţi nepolari, a fost dovedită prin iniţierea polimerizării acetatului de vinil cu o asemenea soluţie. Radicalul fenil, care serveşte ca promotor, se încorporează în polimer. S-a observat pe bună dreptate că radicalul $CH_3COO\cdot$ ar trebui să se descompună în $CO_2 + CH_3\cdot$. Formarea de CO_2 nu a fost observată însă. Pe de altă parte, s-a dovedit că şi în dizolvanţi nepolari (benzen) diazoacetatul este în echilibru cu sarea de diazoniu. Mecanismul probabil este:





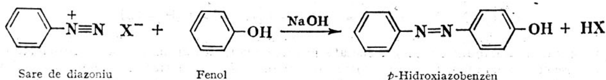


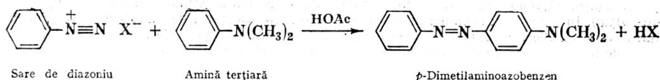


Descompunerea nitrozoacetanilidei este deci o reacţie înlănţuită, declanşată de un atac nucleofil al ionului de acetat. Anhidrida acetică a fost decelată analitic. O idee cu totul nouă este apariţia ca intermediar a diazooxidului (C. Rüchardt şi B. Freudenberg, 1964). Acesta este desigur un intermediar şi în reacţia de arilare Gomberg-Bachmann, precum şi în reacţia de înlocuire a grupei diazo cu hidrogen (v. mai sus). Despre modul cum decurge fenilarea aromatică, v. şi p. 603.

Reacţii ale diazo-derivaţilor cu conservarea grupei N=N. Cîteva din reacţiile de acest tip au fost descrise înainte, de ex. combinarea cu sulfit de sodiu ducînd la diazobenzensulfonaţi (p. 588 şi 598) şi oxidarea diazo-derivaţilor la aril-nitramine (p. 599). Cea mai importantă reacţie a diazo-derivaţilor în care se conservă grupa N=N este „reacţia de cuplare".

Reacția de cuplare. 1. Sărurile de diazoniu reacționează instantaneu, în soluție apoasă diluată, la rece (0—5°), cu fenolii și cu aminele aromatice, dînd naștere unor *azo-derivați*:



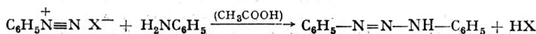


Această reacție (numită în industrie *reacția de cuplare*) este mult utilizată la fabricarea *coloranților azoici* (v. vol. II).

2. Cuplarea fenolilor are loc cel mai bine în soluție slab bazică, iar a aminelor terțiare în soluție slab acidă (acetică) sau neutră. Soluțiile sărurilor de diazoniu, așa cum se obțin prin diazotarea aminelor primare aromatice, sînt prea acide pentru a fi folosite direct. Cum soluțiile acestea nu pot fi alcalinizate (fără riscul unor transformări ce conduc, pînă la urmă, la *trans*-diazotați, lipsiți de capacitatea de a cupla; v. p. 596), ele se adaugă unei soluții răcite ce conține fenolul și un exces de hidroxid de sodiu, suficient pentru a realiza alcalinitatea finală necesară. La cuplarea aminelor terțiare se ajustează de asemenea aciditatea soluției, de ex. prin adaos de acetat de sodiu.

3. Fenolii și aminele terțiare cuplează practic numai în poziția *para*. Cînd această poziție este ocupată cu grupe COOH sau SO_3H, acestea sînt eliminate; cînd este ocupată cu grupe CH_3O, cuplarea are loc în *orto*. α-Naftolul reacționează în poziția 4 *(para)*; β-naftolul, numai în poziția 1 *(orto)*.

4. Unele amine primare și secundare reacționează cu diazo-derivații altfel decît cele terțiare, anume se condensează la azot. Printre acestea se numără și anilina, din care se obține *diazoaminobenzenul*:



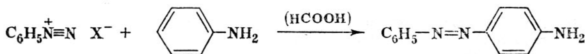
$$C_6H_5\overset{+}{N}\equiv N\ X^- + H_2NC_6H_5 \xrightarrow{(CH_3COOH)} C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5 + HX$$

Substanța aceasta se prepară, de obicei, în modul următor: se diazotează anilina în mod obișnuit, însă numai cu jumătate din cantitatea necesară de nitrit de sodiu, și se adaugă acetat de sodiu pînă ce soluția nu mai conține acid mineral, ci numai acid acetic. Diazoaminobenzenul se precipită atunci ca o substanță galbenă, cristalizată, insolubilă în apă.

Sub acțiunea acizilor tari, diazoaminobenzenul suferă o transpoziție moleculară, trecînd în *p*-aminoazobenzen (produsul normal de cuplare al anilinei cu clorura de diazobenzen):

$$C_6H_5-N=N-NH-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_4-NH_2(p)$$

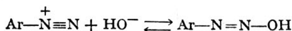
Transpoziţia aceasta (al cărei mecanism va fi discutat în alt loc; p. 620) nu are nici o legătură cu mecanismul reacţiei de cuplare (cum se credea înainte). Dacă reacţia anilinei cu sarea de diazoniu se efectuează într-o soluţie mai acidă decît cea acetică (anume în acid formic, în care diazoaminobenzenul este disociat în anilină şi sarea de diazoniu), cuplarea se produce la nucleu obţinîndu-se *p-aminoazobenzenul:*



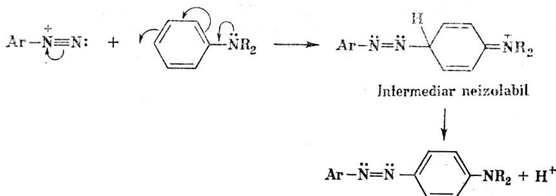
Aminele primare mai reactive decît anilina, cum sînt α-naftilamina şi *m*-fenilendiamina, reacţionează cu sărurile de diazoniu în soluţie acetică direct la nucleu, la fel ca aminele terţiare, dînd coloranţi azoici normali.

Se desprinde de aici concluzia că reacţia de cuplare este o substituţie aromatică normală a fenolilor şi aminelor aromatice, în care diazo-derivatul funcţionează ca reactant electrofil.

5. *Mecanismul reacţiei de cuplare.* Măsurători cinetice au arătat că reacţia este de ordinul II, în diazo-derivat şi fenol sau amină. La cuplarea fenolilor viteza de reacţie creşte în intervalul de *pH* 5—8. Cu cît creşte *pH*-ul, echilibrul fenol-fenoxid, ArOH $\rightleftarrows$ ArO^-, se deplasează spre dreapta. Se deduce de aici că ionul de fenoxid este forma activă în care reacţionează fenolul. Reactivitatea mult mai mare a ionului de fenoxid, în raport cu fenolul neionizat, este cunoscută şi din alte reacţii ale fenolilor (v. p. 493). La *pH* mai înalt, viteza scade însă din cauza unui nou echilibru care se stabileşte între ionul de diazoniu şi diazoacid, echilibru prin care masa activă a ionului de diazoniu scade:



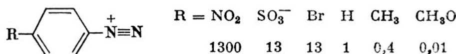
Forma activă în care reacţionează diazo-derivatul este neîndoielnic ionul de diazoniu. Tot acest ion reacţionează şi la cuplarea aminelor, care are loc în mediu acid. Măsurătorile de viteză efectuate în intervalul de *pH* 2—6 au arătat o creştere a vitezei paralel cu *pH*-ul pînă la o valoare ce corespunde concentraţiei maxime în amină liberă. Amina reacţionează deci în formă de amină liberă (P. D. Bartlett; C. R. Hausser, 1941), fiindcă numai în această formă electronii neparticipanţi de la azot suferă deplasări la nucleu. Reacţia de cuplare a unei amine terţiare aromatice se poate formula astfel:



6. Ionul de diazoniu este un reactant electrofil slab. De aceea el nu reacţionează decît cu compuşii aromatici cei mai reactivi: ionii de fenoxid şi aminele. Prin introducere de substituenţi atrăgători de electroni (efect $-E_d$) la nucleul ionului de diazoniu, caracterul electrofil al

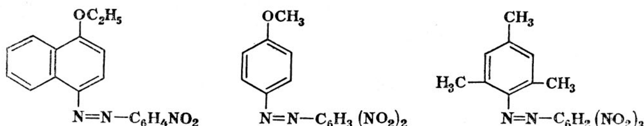
acestuia (v. p. 600) este accentuat; substituenții donori de electroni (efect $+E_d$) trebuie să aibă, conform teoriei, efectul contrar:

Experiența confirmă această prevedere. Numerele de sub formulele de mai jos indică viteze de reacție relative (în raport cu viteza de cuplare a ionului $[C_6H_5N\equiv N]^+$, luată ca unitate) în reacțiile de cuplare ale următorilor diazo-derivați:

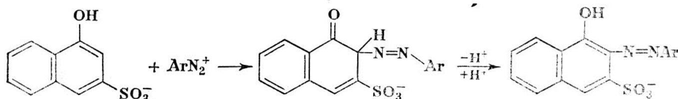


R =	NO_2	SO_3^-	Br	H	CH_3	CH_3O
	1300	13	13	1	0,4	0,01

După cum se vede, grupa nitro activează mult ionul de diazoniu: o grupă nitro în poziția *para* îl face apt să cupleze chiar cu un eter fenolic reactiv, cum este eterul etilic al α-naftolului; două grupe nitro, în pozițiile 2,4, permit cuplarea cu anisolul, încă și mai puțin reactiv; trei grupe nitro (2,4,6) activează într-atît ionul de diazoniu, încît devine posibilă cuplarea cu hidrocarburi, cum sînt mesitilenul și chiar izoprenul și butadiena (toate în soluție acetică) (K. H. Meyer, 1913):



7. Intermediarul neizolabil al reacției de cuplare este de același tip ca la substituțiile aromatice electrofile mai simple (p. 336) (dar el este stabilizat prin efectul donor al substituentului din nucleu). Ca și la nitrarea și bromurarea aromatică, eliminarea protonului (cedat unei baze din soluție) decurge cu viteză mai mare decît formarea legăturii N—C, ceea ce se recunoaște prin lipsa unui efect izotopic, adică prin rămînerea constantă a vitezei de reacție la înlocuirea hidrogenului din poziția de cuplare cu deuteriu. De asemenea rămîne constantă viteza de reacție atunci cînd variază concentrația bazei acceptoare de protoni. Se observă însă efect izotopic și dependență de concentrația bazei, atunci cînd poziția de cuplare este împiedicată steric printr-o grupă vecină voluminoasă, de ex. grupa SO_3^- la cuplarea acidului 1-naftol-3-sulfonic:

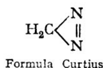


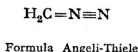
în această reacție se observă un efect izotopic $k_H/k_D = 3{,}1$; viteza reacției—1 (v. p. 335) este mărită în raport cu aceea a unor molecule analoage neîmpiedicate (H. Zolinger, 1958).

3. DIAZO-DERIVAȚI ALIFATICI

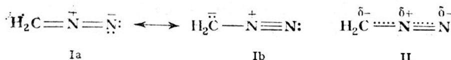
Diazo-derivații alifatici se deosebesc mult de cei aromatici, atît prin structura cît și prin proprietățile lor. La diazo-derivații alifatici nu se pot izola forme analoage sărurilor de diazoniu aromatice.

În epoca clasică au fost propuse două formule pentru *diazometan:*


Formula Curtius


Formula Angeli-Thiele

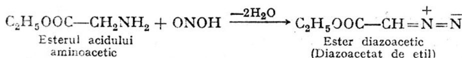
Prima nu corespunde măsurătorilor fizice, care arată că molecula este liniară. Cea de-a doua nu este acceptabilă în teoria electronică (are zece electroni la azot; I. Langmuir, 1919). Nu este posibil să se scrie o formulă de structură cu toate valențele satisfăcute. Repartiția electronilor π este intermediară între structurile limită cu sarcini despărțite Ia și Ib (mezomerie sau rezonanță), ceea ce se poate reprezenta și prin formule ca II.



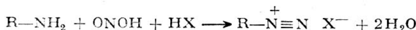
Prin metoda spectrelor de microunde, aplicată la diazometanul gazos, s-a stabilit că molecula este *liniară*, cu următoarele distanțe interatomice:

Comparînd cu distanțele interatomice medii (v. tabela, p. 86), se constată că ambele distanțe din grupa diazo sînt numai puțin mai lungi decît cele calculate pentru legăturile C=N și N≡N, în concordanță cu structura admisă mai sus. Momentul electric relativ mic (1,4 D) pledează în același sens.

Metode de preparare. 1. Prin tratarea aminelor primare alifatice simple, de felul metilaminei, CH_3NH_2, cu acid azotos, nu se obțin diazo-derivați, nici chiar dacă se lucrează la −80°. Aminele alifatice dintr-o singură clasă pot fi diazotate direct: cele care conțin grupa NH_2 legată de un atom de carbon purtînd, în afară de un atom de hidrogen, și o grupă carbetoxi, $COOC_2H_5$, sau o grupă carbonil, CO. Asemenea substanțe sînt *esterii α-amino-acizilor*, ROOC−CHR−NH_2 (T. Curtius, 1883):



Este probabil că în orice reacție a unei amine primare cu acid azotos se formează inițial săruri de diazoniu:



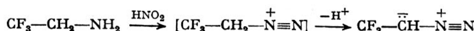
Sărurile de diazoniu provenite din aminele alifatice simple sînt extrem de nestabile și se descompun, reacționînd cu dizolvantul (v. p. 563):

$$CH_3—\overset{+}{N}\equiv N\ \ X^- + HOH \longrightarrow CH_3OH + N_2 + X^- + H^+$$

În sărurile de diazoniu provenite din esterul aminoacetic însă, grupa atrăgătoare de electroni COOR provoacă o activare a atomilor de hidrogen de la grupa CH_2, așa că unul dintre acești atomi se elimină ca proton, dînd naștere diazoesterului relativ stabil:

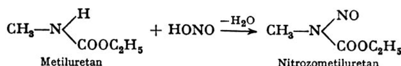
$$ROOC—CH_2—\overset{+}{N}\equiv N\ \ X^- \longrightarrow ROOC—\bar{C}H—\overset{+}{N}\equiv N + H^+ + X^-$$

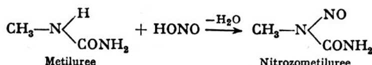
Influența stabilizatoare a grupelor atrăgătoare de electroni (efect —*I*) asupra ionului de diazoniu se manifestă în cazul trifluor-diazoetanului, care se obține prin diazotarea directă a trifluoretilaminei:



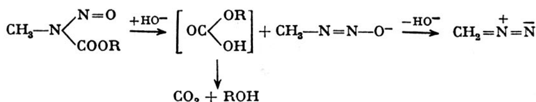
$$CF_3—CH_2—NH_2 \xrightarrow{HNO_2} [CF_3—CH_2—\overset{+}{N}\equiv N] \xrightarrow{-H^+} CF_3—\bar{C}H—\overset{+}{N}\equiv N$$

2. Diazo-alcanii simpli, care nu se pot obține prin diazotare directă, se prepară pornind de la N-alchil-amide, de obicei de la *alchil-uretani* (von Pechmann, 1894) sau de la *alchil-uree* (v. p. 849 și 853). Prin tratarea acestora cu acid azotos se formează nitrozo-derivați de tipul nitrozaminelor:





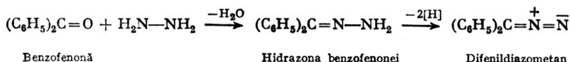
Nitrozo-alchil-uretanul sau nitrozo-alchil-ureea, tratați la rece cu hidroxid de potasiu concentrat, se transformă în diazo-alcan, în exemplul ales aici, în *diazometan:*



Metandiazotatul de potasiu care se formează intermediar poate fi izolat, dacă se lucrează îngrijit la rece, dar în mod obișnuit el se transformă în diazometan. Acesta se degajă ca gaz și se dizolvă în eter răcit la 0°.

3. N-Metil-*p*-toluensulfonamida dă prin nitrozare un N-nitrozo-derivat stabil, $CH_3C_6H_4SO_2—N(CH_3)NO$, ce poate fi conservat fără pericol de descompunere. Cu o soluție concentrată de KOH degajă CH_2N_2.

4. Diazo-derivaţii care conţin grupe C_6H_5 sau RCO se pot obţine din hidrazonele aldehidelor sau cetonelor, prin dehidrogenare cu oxid de mercur, în soluţie eterică:



5. Se formează (după Staudinger) diazometan la tratarea unui amestec de cloroform şi hidrazină, cu hidroxid de potasiu concentrat:

Proprietăţi fizice. Moleculele diazo-derivaţilor alifatici sînt compuse numai din legături covalente. De aceea, aceste substanţe au puncte de fierbere joase şi sînt solubile în dizolvanţi organici. Toate explodează cînd sînt încălzite la 100—150°.

Diazometanul este un gaz (p. f. —24°) galben, foarte toxic. Soluţia diazometanului în eter, galbenă şi ea, este mai puţin periculoasă de mînuit decît gazul pur şi serveşte în reacţiile descrise mai departe. Soluţia se descompune încet, la 0°, în mai multe zile, degajînd azot şi decolorîndu-se. Urmele de acid accelerează descompunerea.

Fenildiazometanul, $C_6H_5CHN_2$, este un lichid roşu, cu p. f. 81°/15 mm. *Difenildiazometanul*, $(C_6H_5)_2CN_2$, uşor de obţinut prin metoda arătată mai sus, formează cristale frumoase roşii, cu aspectul trioxidului de crom; p. t. 30°. Poate fi conservat cîteva zile fără descompunere.

Esterul diazoacetic, $C_2H_5OOC{-}CHN_2$, este un ulei mai stabil decît diazoalcanii. Poate fi distilat în vid şi chiar la presiunea normală cînd este pur (p. f. 140°/720 mm).

Diazociclopentadiena, de culoare roşie, datoreşte excepţionala sa stabilitate conjugării între grupa diazo şi inel, prin care este stabilizată starea aromatică a celui din urmă:

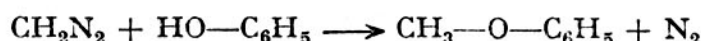
Substanţa poate fi încălzită cu pulbere de cupru la 160°, fără descompunere (Doering, 1953). De asemenea poate fi nitrată, bromurată şi cuplată cu săruri de diazoniu aromatice (Cram, 1963).

Proprietăţi chimice. Una din structurile limită ale diazo-alcanilor posedă o pereche de electroni neparticipanţi la atomul de carbon; acest atom este deci un centru bazic sau nucleofil ce reacţionează cu acizii şi cu alţi reactanţi electrofili. Cealaltă structură limită are electroni neparticipanţi la atomul de azot marginal, care constituie un al doilea centru de reacţie nucleofil. Reacţiile la acesta din urmă sînt însă mai puţin numeroase şi importante decît reacţiile la carbon.

1. *Reacţii cu acizi.* Acizii carboxilici reacţionează repede şi cantitativ cu diazo-alcanii, de ex. cu diazometanul în soluţie eterică la rece, dînd esteri:

$$CH_2N_2 + HOOC{-}R \longrightarrow CH_3OOC{-}R + N_2$$

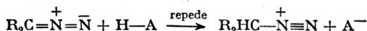
La fel (dar mai încet) reacţionează diazometanul cu fenolii dînd eteri:



$$CH_2N_2 + HO{-}C_6H_5 \longrightarrow CH_3{-}O{-}C_6H_5 + N_2$$

Reacţia aceasta are numeroase aplicaţii preparative, fiind mult apreciată din cauza condiţiilor blînde în care are loc. Alcoolii sînt acizi prea slabi pentru a putea fi alchilaţi pe această cale (dar reacţia devine posibilă dacă alcoolii sînt, în prealabil, complexaţi cu etoxid de aluminiu). Diazometanul este utilizat pentru decelarea hidrogenului acid, de ex. în sistemele tautomere ceto-enolice şi altele (v. vol. II, „Tautomeria").

Mecanismul reacţiei diazo-derivaţilor alifatici cu acizii este fără îndoială următorul: în prima etapă a reacţiei se transferă un proton de la acid la diazo-derivat, care se transformă într-un *ion de diazoniu.* Acesta, fiind foarte nestabil (din cauza imposibilităţii unei conjugări a grupei diazo cu restul hidrocarbonat, analoagă aceleia din ionii de diazoniu aromatici), pierde foarte repede azotul trecînd într-un *carbocation.* Stabilizarea acestuia din urmă are loc în modul cunoscut (p. 399), prin eliminarea unui proton sau prin reacţie cu o specie nucleofilă, de ex. cu dizolvantul:

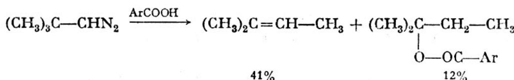


$$R_2C{=}\overset{+}{N}{=}\overline{N} + H{-}A \xrightarrow{\text{repede}} R_2HC{-}\overset{+}{N}{\equiv}N + A^-$$

$$R_2HC{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \xrightarrow{\text{încet}} N_2 + R_2HC^+ \xrightarrow{ROH} R_2HC{-}OR + H^+$$

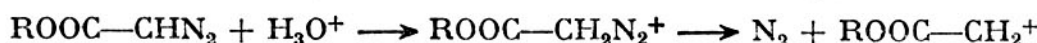
Măsurători cinetice confirmă în general acest mecanism (J. D. Roberts, 1951).

În sprijinul apariţiei unui carbocation ca intermediar mai pledează faptul că reacţiile diazo-alcanilor cu acizii sînt însoţite uneori de transpoziţii Wagner-Meerwein; acestea nu pot avea însă loc decît în carbocationi (v. p. 468). Un exemplu este reacţia diazoneopentanului cu acidul 3,5-dinitrobenzoic (Curtin, 1952):

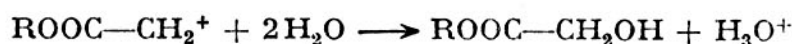


$$(CH_3)_3C{-}CHN_2 \xrightarrow{ArCOOH} \underset{41\%}{(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3} + \underset{12\%}{(CH_3)_2\underset{\displaystyle O{-}OC{-}Ar}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}CH_3}$$

Cu acizi tari, în soluţie apoasă diluată, esterul diazoacetic suferă o descompunere catalitică:



$$ROOC{-}CHN_2 + H_3O^+ \longrightarrow ROOC{-}CH_2N_2^+ \longrightarrow N_2 + ROOC{-}CH_2^+$$

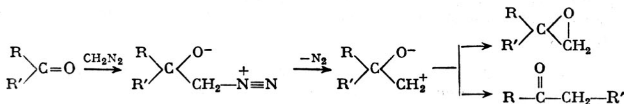


$$ROOC{-}CH_2^+ + 2\,H_2O \longrightarrow ROOC{-}CH_2OH + H_3O^+$$

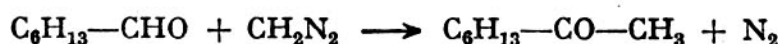
Reacţia aceasta este o cataliză specifică prin ioni de hidroniu (şi nu o cataliză generală prin acizi şi baze; v. p. 214). Viteza de reacţie fiind proporţională cu concentraţia ionilor de hidroniu, reacţia se folosea înainte pentru determinarea concentraţiei acestor ioni (prin măsurarea vitezei degajării azotului) (G. Bredig, 1905).

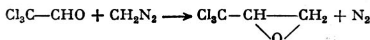
2. *Reacţii cu aldehidele şi cetonele.* Grupa carbonil este un reactant electrofil (la atomul de carbon). Cu diazo-alcanii se formează întîi un amfion,

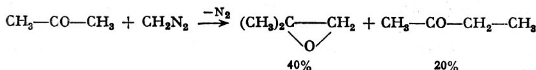
care se stabilizează fie prin formarea unui epoxid, fie prin migrarea unuia din resturile R (R = un alchil, un aril sau H):



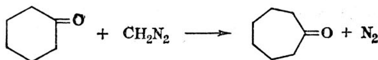
Exemple:





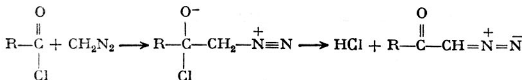


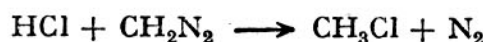
Cu cetone ciclice, diazometanul reacţionează cu lărgire de ciclu. Din ciclohexanonă se obţine cicloheptanonă:



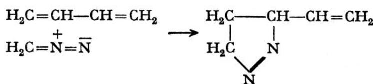
Din cicloheptanonă se formează, în mod similar, ciclooctanonă, ciclononanonă şi ciclodecanonă.

3. *Reacţii cu cloruri acide.* Grupa carbonil din clorurile acide, deşi mai puţin reactivă ca aceea din aldehide şi cetone, adiţionează totuşi diazometan (şi alţi diazo-derivaţi alifatici) şi dă o *diazocetonă.* Acidul clorhidric degajat în reacţie consumă o a doua moleculă de diazo-alcan (F. Arndt, B. Eistert, 1927):





4. *Adiţii la alchene şi acetilene.* Alchenele simple reacţionează numai cu reactanţi electrofili (p. 198); dienele conjugate sînt însă sensibile şi la atacul reactanţilor nucleofili. Astfel butadiena dă, cu diazometan, *vinilpirazolina*:



Mai ușor reacționează esterii acizilor α,β-nesaturați, cum sînt acizii acrilic, fumaric și maleic. Cei doi din urmă dau naștere aceluiași produs de reacție, o pirazolină cu grupele carboxietil în poziție *trans*. Aceasta dovedește că intermediar se formează un amfion aciclic, cu rotație liberă în jurul legăturii centrale:

$$\begin{matrix} \text{ROOC—CH=CH—COOR} \\ \overset{-}{\text{C}}\text{H}_2\text{—}\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \text{ROOC—CH—}\overset{-}{\text{C}}\text{H—COOR} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—}\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N:} \end{matrix} \longleftrightarrow \begin{matrix} \text{ROOC—CH—}\overset{-}{\text{C}}\text{H—COOR} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—}\ddot{\text{N}}=\overset{+}{\text{N}}\text{:} \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} \text{ROOC—HC——CH—COOR} \\ \text{H}_2\text{C} \quad\quad \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \xrightarrow{-N_2} \begin{matrix} \text{ROOC—HC——CH—COOR} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$$

Prin încălzire (în unele cazuri chiar spontan, în cursul reacției cu diazometanul), pirazolinele elimină azot și trec în derivați ai ciclopropanului; alteori ele suferă izomerizare prin migrarea unui proton și a dublei legături în inel, într-o poziție conjugată cu carboxilul.

Diazometanul se adiționează la acetilenă dînd *pirazol:*

$$\begin{matrix} \text{HC}\equiv\text{CH} \\ \text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{N}} \end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix} \text{HC}=\text{CH} \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix} \text{HC——CH} \\ \| \quad\quad \| \\ \text{HC} \quad\quad \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix}$$

Pirazol

5. *Descompunerea termică, fotochimică și catalitică.* Descompunerea termică, în fază gazoasă, sau fotochimică în soluție a diazometanului duce la *metilenă* CH_2, după cum s-a arătat în alt loc (p. 390). Descompus în soluție, în prezență de halogenuri de bor, de esteri ai acidului boric sau de cupru metalic, diazometanul dă *polimetilenă*, o hidrocarbură macromoleculară, $(CH_2)_n$, asemănătoare polietilenei, dar cu catene complet neramificate. Reacția decurge probabil prin lanțuri de reacție cationice:

$$BF_3 + CH_2N_2 \longrightarrow F_3B\text{—}CH_2N_2 \longrightarrow F_3B\text{—}CH_2 + N_2$$

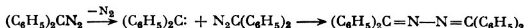
$$F_3B\text{—}CH_2 + CH_2N_2 \longrightarrow F_3B\text{—}CH_2\text{—}CH_2 + N_2 \longrightarrow \text{etc.}$$

Prin încălzire în ulei de parafină, la 150°, esterul diazoacetic trece în ester fumaric:

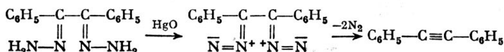
$$2\,ROOC\text{—}CHN_2 \longrightarrow 2\,N_2 + ROOC\text{—}CH=CH\text{—}COOR$$

Esterul fumaric, astfel format, reacționează în continuare cu o moleculă de ester diazoacetic, în modul indicat mai sus, dînd esterul acidului pirazolintricarboxilic (E. Buchner, 1901). În prezența cuprului metalic fin divizat esterul diazoacetic se descompune la 90° și dă numai ester fumaric. În aceste condiții reacția are loc probabil pe suprafața metalului, unde dimerizarea carbenei este favorizată de marea apropiere în spațiu.

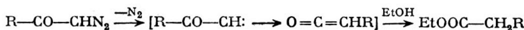
Difenildiazometanul dă la încălzire *cetazina benzofenonei*, prin reacţia difenilcarbenei, formată primar, cu o moleculă de diazo-derivat:



Bis-diazo-derivaţii (uneori neizolabili), obţinuţi prin oxidarea dihidrazonelor 1,2-dicetonelor cu oxid de mercur, dau prin descompunere termică acetilene. Din dihidrazona benzilului se obţine *tolan*:

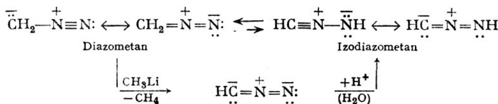


Transpoziţia Wolff (1912). Diazocetonele, încălzite în soluţie apoasă, alcoolică sau aminică, în prezenţa ionilor de argint (catalizator), dau naştere, cu randament bun, unui acid, ester sau amidă. Carbena formată prin pierderea azotului se stabilizează prin migrarea 1,2 a unui alchil, trecînd într-o cetenă. Aceasta adiţionează o moleculă de apă, alcool sau amină, de ex.:



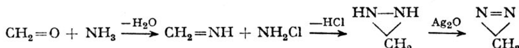
Diazocetonele se obţin, în modul arătat mai sus, din cloruri acide şi diazometan. Pornindu-se deci de la un acid RCOOH şi transformîndu-l în diazocetonă, se poate ajunge, prin transpoziţie Wolff, la omologul superior RCH_2COOH.

Tautomeria diazo-alcanilor. Prin tratarea diazometanului cu metil-litiu se obţine diazometan-litiu. Hidroliza acestui compus, în condiţii foarte blînde, duce la un izomer al diazometanului, deosebit de acesta prin locul unui proton şi poziţia unei duble legături (un tautomer) (E. Müller, 1954):



Substanţa este stabilă numai la temperatură foarte joasă. În contact cu KOH trece în diazometan; reacţia cu apa duce la formilhidrazină, $OHC—NHNH_2$.

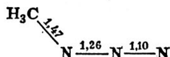
Ciclodiazo-derivaţi. Au fost obţinuţi diazo-alcani cu formula ciclică iniţial atribuită diazo-derivaţilor obişnuiţi (v. p. 611). Aceştia se formează în reacţia dintre o aldehidă sau o cetonă, amoniac sau o amină primară (deci o azometină; p. 694) şi cloramină. Se formează o izohidrazonă (*diaziridină*) care trece, prin oxidare, într-un ciclodiazo-alcan (*diazirină*) (E. Schmitz, 1960):



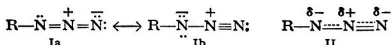
Forma ciclică a diazometanului se diferenţiază prin proprietăţile sale fizice şi chimice de diazometanul obişnuit. Ciclodiazometanul explodează chiar la —40°; omologii săi, obţinuţi prin metoda de mai sus din cetone ca acetona şi ciclohexanona, sînt însă mai stabili; ultimul poate fi chiar distilat la presiunea normală (p.f. 109°), dar explodează puternic la supraîncălzire.

4. COMBINAȚII ALE AZOTULUI CU CATENE DE TREI ȘI MAI MULȚI ATOMI DE AZOT

Azide (Diazoimino-derivați). Compușii aparținînd acestei clase pot fi considerați ca esteri ai acidului azothidric, HN_3. Ei conțin o catenă de trei atomi de azot, așezați în linie dreaptă, ceea ce s-a stabilit prin metoda difracției electronilor la *metilazida* în stare gazoasă, și prin metoda razelor X, la unii derivați cristalizați:

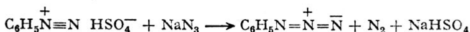


Structura grupei azidice este reprezentată fie prin structurile limită Ia și Ib fie prin II (cu electronii π repartizați uniform într-un orbital molecular extins):



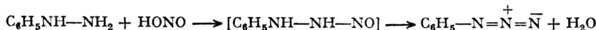
Azidele alifatice se obțin prin combinarea derivaților halogenați cu sarea de sodiu a acidului azothidric:

Cele aromatice se prepară prin tratarea sărurilor de diazoniu cu azidă de sodiu:

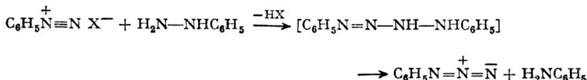


Analogia dintre această reacție și reacția lui Sandmeyer a diazo-derivaților (p. 601) se explică prin marea asemănare dintre acidul azothidric și hidracizi.

Fenilazida se formează și din fenilhidrazină cu acid azotos. Intermediar apare un produs cu formula unei nitrozamine, care însă elimină ușor apă:



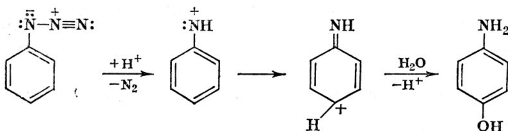
Prin tratarea unei săruri de diazoniu cu fenilhidrazină se obține fenilazidă și anilină. Intermediar se formează probabil un produs de cuplare la azot, analog cu diazoaminobenzenul, dar avînd o catenă nestabilă de patru atomi de azot:



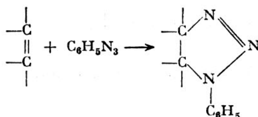
O altă reacție generală pentru a prepara azide aromatice constă în tratarea perbromurilor de diazoniu (p. 594) cu amoniac:

Fenilazida (diazoiminobenzenul), $C_6H_5N_3$, este un lichid neutru, galben, cu miros puternic, insolubil în apă; poate fi distilat în vid (p. f. 56°/16 mm).

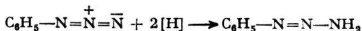
Fenilazida încălzită cu acid sulfuric diluat, la fierbere, trece în *p*-aminofenol. Reacția aceasta prezintă analogie cu transpoziția fenilhidroxilaminei (p. 570) și decurge probabil prin același intermediar:



Fenilazida se adiționează la duble legături reactive, cum sînt acelea din bicicloheptadienă (p. 302) și din diciclopentadienă (p. 300), dînd compuși cu inel triazolic:

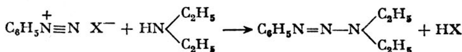


Diazoamino-derivați (triazene). Prin reducerea fenilazidei, cu clorură stanoasă și acid clorhidric în eter, se obține *feniltriazenul:*

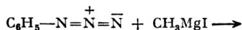


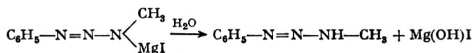
Această substanță instabilă este cel mai simplu reprezentant al clasei. Cel mai cunoscut reprezentant al ei este *difeniltriazenul* sau *diazoaminobenzenul*, $C_6H_5-N=N-NHC_6H_5$, a cărui preparare, prin cuplarea diazo-derivaților cu anilină, a fost descrisă mai înainte.

Sărurile de diazoniu cuplează în mod similar cu amine secundare, chiar alifatice, dînd naștere unor triazene disubstituite:



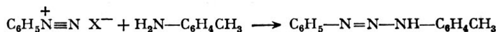
O altă cale pentru formarea triazenelor este reacția dintre azide și compuși organo-magnezieni:

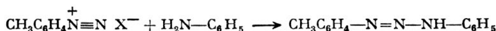




Diazoaminobenzenul formează cristale frumoase galbene, cu p. t. 99°. La încălzire, diazoaminobenzenul se descompune violent, fără a exploda propriu-zis.

La diazoamino-derivați s-a observat o curioasă lipsă de izomerie: produșii care se obțin prin cuplarea clorurii de diazobenzen cu *p*-toluidină și a clorurii de diazotoluen cu anilină, și care potrivit formulării de mai jos ar trebui să fie diferiți, sînt în realitate identici (P. Griess, 1874):

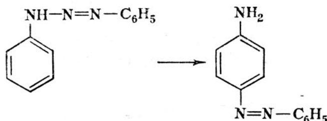




Structurile:

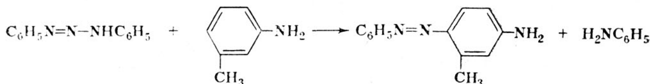
sînt deci tautomere, datorită faptului că legăturile azotului sînt mai mobile decît ale carbonului.

Transpoziția diazoaminobenzenului, catalizată de acizi (p. 608) și care poate fi formulată:

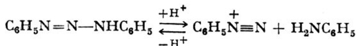


se efectuează, cel mai bine, prin încălzirea acestui compus, în soluție de anilină, la 50°, în prezență de clorhidrat de anilină (catalizator: acidul conjugat al anilinei, $C_6H_5NH_3^+$).

S-a dovedit că reacția este *inter*moleculară; înlocuindu-se anilina, ca dizolvant, cu *m*-toluidină, se obține benzenazotoluidină:



La fel, cînd dizolvantul este dimetilanilina se obține *p*-dimetilamino-azobenzen. Așadar, reacția are loc în două etape consecutive: acidul scindează întîi diazoamino-derivatul în sare de diazoniu și anilină:

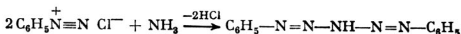


$$C_6H_5N{=}N{-}NHC_6H_5 \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N + H_2NC_6H_5$$

Acestea două cuplează apoi împreună, sau sarea de diazoniu cuplează cu acea amină care este în exces, regenerînd acidul catalizator.

La fierbere cu apă acidulată, diazoaminobenzenul se descompune, cu degajare de azot, în fenol și anilină. Intermediar se formează, prin acidoliză, sarea de diazoniu, care apoi se hidrolizează în modul obișnuit.

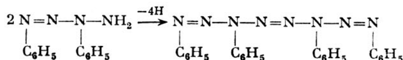
Catene de azot mai lungi. Prin picurarea unei soluții de sare de diazoniu într-o soluție concentrată de amoniac, la 0°, se formează *bis-diazobenzen-amina* (derivat de pentaz-1,4-dienă):



$$2\,C_6H_5\overset{+}{N}{\equiv}N\ Cl^- + NH_3 \xrightarrow{-2HCl} C_6H_5{-}N{=}N{-}NH{-}N{=}N{-}C_6H_5$$

În locul amoniacului se pot utiliza amine primare aromatice și alifatice, în proporția cuvenită. Compușii obținuți, care conțin o catenă de cinci atomi de azot, sînt substanțe cristalizate, explozive.

Cea mai lungă catenă de azot, cunoscută pînă astăzi, se întîlnește în *tetrafeniloctazen*, preparat prin oxidarea, cu permanganat de potasiu, a difenil-tetrazenului (obținut, la rîndul lui, prin cuplarea unei combinații diazoice cu fenilhidrazină) (A. Wohl, 1900):



$$2\,N(C_6H_5){=}N{-}N(C_6H_5){-}NH_2 \xrightarrow{-4H} N(C_6H_5){=}N{-}N(C_6H_5){-}N{=}N{-}N(C_6H_5){-}N{=}N(C_6H_5)$$

Substanța aceasta formează cristale galbene, cu p. t. 51°, nestabile.

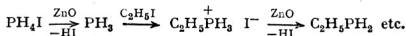
VI. COMBINAȚII ORGANICE ALE FOSFORULUI, ARSENULUI, SILICIULUI ȘI BORULUI

1. COMBINAȚII ORGANICE ALE FOSFORULUI

Deși fosforul urmează imediat după azot în grupa a V-a a sistemului periodic, proprietățile combinațiilor organice ale celor două elemente sînt mult deosebite. Fiind mai electropozitiv decît azotul, fosforul formează cu oxigenul și halogenii combinații mai stabile și mai numeroase; în schimb sînt mai nestabili compușii cu hidrogenul. Apoi, din seria fosforului lipsesc compușii analogi nitrobenzenului și azobenzenului (fosforul avînd, spre

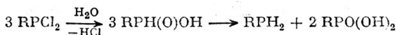
deosebire de azot, o tendință redusă de a forma legături duble σ-π). Prin utilizarea orbitalilor *d*, fosforul dă însă naștere unor compuși fără analogie în seria azotului și în care apare pentacovalent.

Compuși ai fosforului trivalent. *Alchil-fosfinele* primare și secundare se obțin prin alchilarea directă a hidrogenului fosforat, PH_3, o metodă analoagă alchilării aminelor. Pentru aceasta se încălzesc, în vase închise, halogenuri de alchil cu iodură de fosfoniu și oxid de zinc, care leagă acidul iodhidric liberat (A. W. Hofmann, 1871):

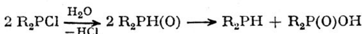


$$PH_4I \xrightarrow[-HI]{ZnO} PH_3 \xrightarrow{C_2H_5I} C_2H_5\overset{+}{P}H_3\ I^- \xrightarrow[-HI]{ZnO} C_2H_5PH_2 \text{ etc.}$$

O altă cale, utilizată mai ales pentru prepararea fosfinelor aromatice, constă în hidroliza clorfosfinelor. Acizii fosfinici monosubstituiți sau fosfinoxizii disubstituiți, ce iau astfel naștere, suferă disproporționare la încălzire (A. Michaelis, 1896):

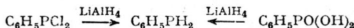


$$3\,RPCl_2 \xrightarrow[-HCl]{H_2O} 3\,RPH(O)OH \longrightarrow RPH_2 + 2\,RPO(OH)_2$$



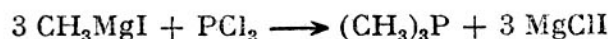
$$2\,R_2PCl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} 2\,R_2PH(O) \longrightarrow R_2PH + R_2P(O)OH$$

Fosfinele primare aromatice se mai obțin prin reducerea aril-diclorfosfinelor și a acidului fenilfosfonic cu hidrură de litiu-aluminiu:



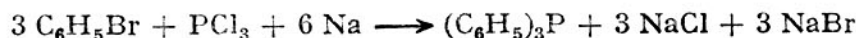
$$C_6H_5PCl_2 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5PH_2 \xleftarrow{LiAlH_4} C_6H_5PO(OH)_2$$

Dintre toate fosfinele, cele terțiare se prepară cel mai ușor, cu ajutorul compușilor organo-magnezieni:



$$3\,CH_3MgI + PCl_3 \longrightarrow (CH_3)_3P + 3\,MgClI$$

sau



$$3\,C_6H_5Br + PCl_3 + 6\,Na \longrightarrow (C_6H_5)_3P + 3\,NaCl + 3\,NaBr$$

Metilfosfina, CH_3PH_2, este un gaz (p. f. —14°); *trimetilfosfina*, $(CH_3)_3P$, este un lichid cu p. f. 37°. Toate fosfinele sînt urît mirositoare, toxice, iar la aer se oxidează spontan, aprinzîndu-se. De aceea, manipularea acestor substanțe cere precauții speciale.

Trifenilfosfina, $(C_6H_5)_3P$, formează cristale incolore cu p. t. 79,5°. Nu reacționează cu oxigenul din aer.

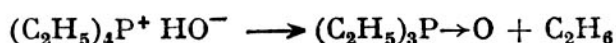
Fosfinele primare sînt mai puțin bazice decît aminele primare corespunzătoare, dar diferența de bazicitate între fosfinele primare, secundare și terțiare este mult mai pronunțată ca între amine. Apoi la fosfine nu se observă scăderea de bazicitate caracteristică trecerii de la aminele secundare la cele terțiare; atomul de fosfor avînd un volum mai mare decît atomul de azot, efectele de împiedicare sterică ale aminelor terțiare dispar (v. p. 561).

Trifenilfosfina (spre deosebire de trifenilamină) formează cu HI un iodhidrat cristalizat (hidrolizabil în apă), iar cu halogenuri de alchil, cum este

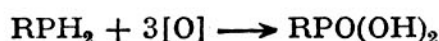
CH_3I, formează săruri cuaternare, de ex. $[(C_6H_5)_3PCH_3]I$. *Săruri de tetraaril-fosfoniu*, de ex. $[(C_6H_5)_4P]I$, nu se pot obține pe această cale, dar se prepară din $(C_6H_5)_3P$ cu C_6H_5MgX și $CoCl_2$ și prin alte metode.

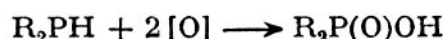
Compușii fosforului trivalent sînt, datorită reactivității mari a electronilor neparticipanți de la atomul de fosfor, reactanți nucleofili puternici. De aceea, trifenilfosfina participă la formarea a numeroși complecși, de ex. $((C_6H_5)_3P)_2PdCl_2$.

Prin tratare cu oxid umed de argint, sărurile cuaternare de fosfoniu formează baze cuaternare, similare bazelor cuaternare de amoniu. Spre deosebire de acestea, hidroxizii de tetraalchil- și de tetraaril-fosfoniu dau, prin descompunere termică, fosfinoxizi și o hidrocarbură saturată:

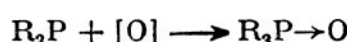

$$(C_2H_5)_4P^+ HO^- \longrightarrow (C_2H_5)_3P\rightarrow O + C_2H_6$$

Toți compușii fosforului trivalent sînt sensibili la oxidare. Din fosfinele primare și secundare se obțin *acizi fosfonici*, respectiv *acizi fosfinici*:

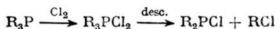

$$RPH_2 + 3[O] \longrightarrow RPO(OH)_2$$

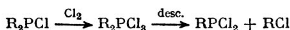

$$R_2PH + 2[O] \longrightarrow R_2P(O)OH$$

În mod similar, fosfinele terțiare dau *fosfinoxizi*:

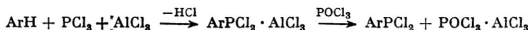

$$R_3P + [O] \longrightarrow R_3P\rightarrow O$$

Alchil-clorfosfine, $RPCl_2$ și R_2PCl, se obțin din compuși organo-metalici mai puțin reactivi, cum sînt aceia ai cadmiului și plumbului, cu PCl_3. *Aril-clorfosfine* se obțin, în mod similar, din Ar_2Hg și PCl_3. O reacție cu aplicații generale constă în adiție de clor la fosfine terțiare, urmată de descompunere termică:


$$R_3P \xrightarrow{Cl_2} R_3PCl_2 \xrightarrow{desc.} R_2PCl + RCl$$

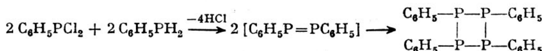

$$R_2PCl \xrightarrow{Cl_2} R_2PCl_3 \xrightarrow{desc.} RPCl_2 + RCl$$

Aril-diclorfosfinele se obțin ușor printr-o reacție de tip Friedel-Crafts, din care rezultă un complex cu clorura de aluminiu. Acesta elimină clorul cînd se descompune cu apă, de aceea se tratează cu oxiclorură de fosfor, care dă cu clorura de aluminiu un complex mai stabil decît complexul cu diclorfosfina ($Ar = C_6H_5$, $C_6H_4CH_3$, C_6H_4Cl, $C_6H_4OCH_3$ etc.):


$$ArH + PCl_3 + AlCl_3 \xrightarrow{-HCl} ArPCl_2\cdot AlCl_3 \xrightarrow{POCl_3} ArPCl_2 + POCl_3\cdot AlCl_3$$

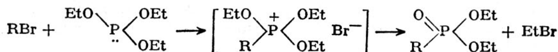
Prelungind acțiunea clorurii de aluminiu în reacția de mai sus, se obține $Ar_2PCl\cdot AlCl_3$, cu proprietăți asemănătoare.

Fenildiclorfosfina dă cu fenilfosfina *tetrafenil-ciclotetrafosfina* (W. Kuchen și H. Buchwald, 1958):


$$2\,C_6H_5PCl_2 + 2\,C_6H_5PH_2 \xrightarrow{-4HCl} 2\,[C_6H_5P{=}PC_6H_5] \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-P-P-C_6H_5 \\ \quad\;\, | \quad\; | \\ C_6H_5-P-P-C_6H_5 \end{array}$$

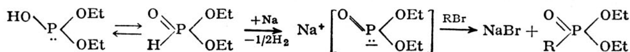
Un fosfobenzen analog azobenzenului nu există.

Compuşi ai fosforului pentavalent. 1. O metodă cu întinse aplicaţii pentru obţinerea *acizilor alchil-fosfonici* (sau mai exact a esterilor lor) constă în alchilarea fosfitului de etil, cu halogenuri de alchil (A. E. Arbuzov, 1906):

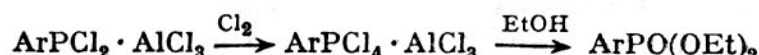


Intermediar se formează fără îndoială un compus cuaternar de fosfoniu neizolabil.

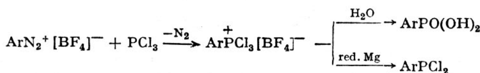
2. Dialchil-fosfiţii, uşor accesibili (p. 506), reacţionează adesea în forma tautomeră de fosfonaţi. Ei dau cu sodiul metalic un compus sodat, ce poate fi alchilat cu halogenuri de alchil (A. Michaelis, 1897):



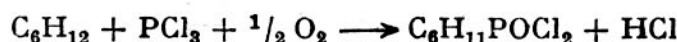
3. *Acizii aril-fosfonici* se obţin din compuşi aromatici şi triclorură de fosfor, prin reacţie Friedel-Crafts. Complexul cu clorură de aluminiu, descris mai sus, dă prin adiţie de clor şi descompunere cu etanol un ester al acidului aril-fosfonic:



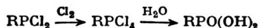
De asemenea se obţin acizi aril-fosfonici din fluoroboraţi de diazoniu şi triclorură de fosfor:

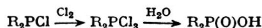


4. Alcanii şi cicloalcanii în amestec cu PCl_3 absorb cu aviditate oxigen la lumină (printr-un mecanism radicalic) şi dau *cloruri ale acizilor fosfonici*, de ex. în cazul ciclohexanului (L. Z. Soborovski şi Yu. M. Zinoviev, 1949):



Acizii fosfonici şi fosfinici se mai obţin şi din clorfosfine prin clorurare şi hidroliză:





Acidul fenilfosfonic, $C_6H_5PO(OH)_2$, formează cristale incolore cu p. t. 158°; *acidul difenilfosfinic*, $(C_6H_5)_2P(O)OH$, p. t. 190°.

Compușii fosforului pentavalent, descriși mai sus, conțin, la atomul de fosfor, trei legături simple și o a patra legătură formulată de obicei ca dublă, P=O. Se cunosc legături similare P=S, P=NR și $P{=}CR_2$. Formarea acestor legături este posibilă numai prin participarea unui orbital *d* al fosforului și a zece electroni. Aceste legături ar putea fi și coordinative $P^+{-}O^-$ (ca în aminoxizi). Din lungimea și din momentele lor electrice s-a dedus însă că ele au un caracter intermediar, între simplu și dublu.

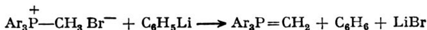
Un interesant derivat al fosforului pentavalent, *pentafenil-fosforul*, a fost obținut din iodura de tetrafenilfosfoniu și fenil-litiu (G. Wittig, 1949):

$$(C_6H_5)_4P^+\,I^- + C_6H_5Li \longrightarrow (C_6H_5)_5P + LiI$$

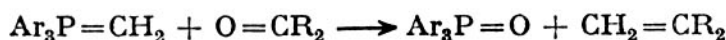
Pentafenil-fosforul are caracterul unui compus covalent; este insolubil în apă, solubil în dizolvanții organici și are un punct de topire relativ scăzut (124°).

Fosfor-ilidele și sinteza alchenelor după Wittig. Dacă se tratează o sare cuaternară de fosfoniu, cum este de ex. cea obținută din trifenilfosfină și bromură de metil (v. mai sus), cu o bază tare, de ex. cu fenil-litiu, se obține *trifenilfosfin-metilena*. Aceasta reacționează cu aldehidele sau cetonele, schimbînd (aparent) grupa CH_2 cu atomul de oxigen (G. Wittig, 1953) ($Ar = C_6H_5$):

$$Ar_3P + CH_3Br \longrightarrow Ar_3\overset{+}{P}{-}CH_3\ Br^-$$



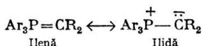
$$Ar_3\overset{+}{P}{-}CH_3\ Br^- + C_6H_5Li \longrightarrow Ar_3P{=}CH_2 + C_6H_6 + LiBr$$



$$Ar_3P{=}CH_2 + O{=}CR_2 \longrightarrow Ar_3P{=}O + CH_2{=}CR_2$$

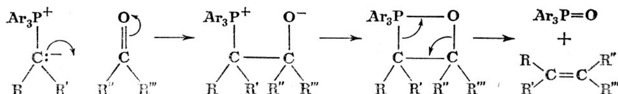
Reacția aceasta prezintă, față de alte metode de a trece de la o cetonă la o alchenă, avantajul că dubla legătură C=C intră chiar în locul ocupat de legătura C=O. (Dacă, de ex., se tratează cetona cu CH_3MgI și apoi se elimină apă din alcoolul terțiar obținut, se produc de obicei transpoziții moleculare prin migrări de hidrură.) În locul bromurii de metil se pot utiliza cei mai variați compuși halogenați de forma RCH_2X sau R_2CHX. De asemenea în locul fenil-litiului se pot utiliza uneori și alte baze, ca amidura de sodiu în NH_3 lichid sau *terț*-butoxidul de potasiu. De obicei ilena nu se izolează, ci se lucrează cu soluția în care a fost preparată. Reacția Wittig a devenit una din cele mai răspîndite metode pentru sinteza alchenelor, în special a unor produși naturali greu accesibili (v. vol. II „Squalenul“, „Carotinoide“).

O dublă legătură între fosfor și carbon, ca în ilene, presupune zece electroni la fosfor. O asemenea legătură poate lua naștere prin participarea unui orbital *d* al fosforului. Este probabil că o asemenea legătură, foarte polară, are un caracter amfionic pronunțat. De aceea un asemenea compus este reprezentat, cel mai bine, prin două structuri limită:



$$\underset{\text{Ilenă}}{Ar_3P{=}CR_2} \longleftrightarrow \underset{\text{Ilidă}}{Ar_3\overset{+}{P}{-}\overset{-}{C}R_2}$$

O asemenea formulare dă bine seama de caracterul puternic nucleofil al ilidelor. Reacția cu o cetonă poate fi deci reprezentată astfel:

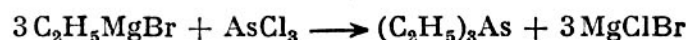


2. COMBINAȚII ORGANICE ALE ARSENULUI

Arsenul este un element mai electropozitiv decît azotul și fosforul. Combinația sa cu hidrogenul, hidrogenul arseniat, AsH_3, este mai nestabilă decît NH_3 și PH_3, iar combinația sa cu clorul, $AsCl_3$, este mai stabilă, dacă o comparăm de ex. cu clorura de azot, NCl_3. În mod similar se diferențiază compușii organici ai arsenului de ai fosforului și azotului. Arsinele primare și secundare (conținînd legături AsH) sînt mai nestabile decît fosfinele. Pe de altă parte, în timp ce fosforul este mai stabil în starea pentavalentă decît în cea trivalentă, arsenul este aproximativ la fel de stabil în ambele stări de valență.

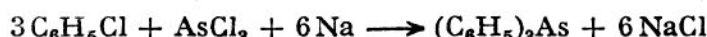
Arsinele primare și secundare, de felul *metilarsinei*, CH_3AsH_2, și *dimetilarsinei*, $(CH_3)_2AsH$, se descompun la încălzire și se oxidează ușor la aer, trecînd în derivați oxigenați.

Arsinele terțiare sînt mai stabile. Cele alifatice se prepară din compuși organo-magnezieni și triclorură de arsen:



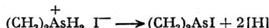
$$3\,C_2H_5MgBr + AsCl_3 \longrightarrow (C_2H_5)_3As + 3\,MgClBr$$

Arsinele terțiare aromatice se obțin printr-o reacție asemănătoare cu reacția Wurtz-Fittig, anume prin acțiunea sodiului metalic asupra clorbenzenului și a clorurii de arsen:



$$3\,C_6H_5Cl + AsCl_3 + 6\,Na \longrightarrow (C_6H_5)_3As + 6\,NaCl$$

Bazicitatea arsinelor este mai mică decît a aminelor și a fosfinelor și crește, ca la cele din urmă, de la arsinele primare la cele secundare și terțiare. Arsinele primare sînt atît de puțin bazice încît nu formează săruri; cele secundare dau naștere unor săruri care pierd ușor hidrogen prin autoxidare, trecînd în halogeno-arsine:



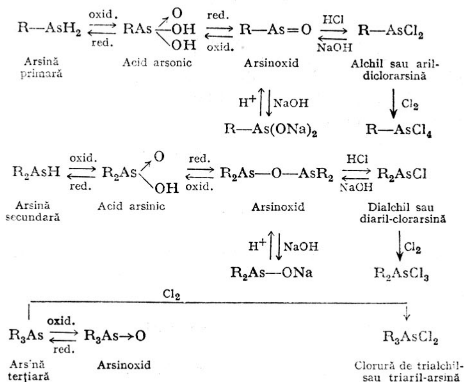
$$(CH_3)_2\overset{+}{As}H_2\ I^- \longrightarrow (CH_3)_2AsI + 2[H]$$

Din această reacție, fără analogie în seria azotului și a fosforului, se poate vedea că afinitatea arsenului față de halogen este mai mare decît față de hidrogen.

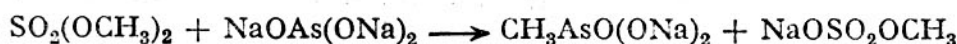
Sărurile cuaternare de arsoniu sînt comparativ mai stabile. Ele se obțin, cu o remarcabilă ușurință, din arsinele primare, secundare și mai ales terțiare, și un compus halogenat. Tratate cu oxid de argint umed, ele trec în hidroxizii cuaternari de arsoniu, $[R_4As]OH$, care au proprietățile unor baze tari.

Derivați organici oxigenați și halogenați ai arsenului. Relațiile dintre arsine și derivații lor oxigenați și clorurați se pot vedea din următoarea schemă. *Acizii arsonici*, care reprezintă starea de oxidare superioară (As-V), se reduc

ușor în arsinoxizi (As-III) care, întocmai ca și trioxidul de arsen, sînt anhidridele unor acizi slabi *(acizi arsonoși)*, cunoscuți numai sub formă de săruri. Prin tratare cu HCl, arsinoxizii trec ușor în *clorarsine*, derivînd de la $AsCl_3$; prin adiție de Cl_2, acestea se transformă în derivați de $AsCl_5$.



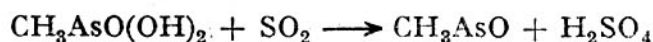
Acidul metilarsonic, $CH_3AsO(OH)_2$, se obține, sub forma sării de sodiu, prin alchilarea arsenitului de sodiu cu iodură de metil sau cu sulfat de metil:



$$SO_2(OCH_3)_2 + NaOAs(ONa)_2 \longrightarrow CH_3AsO(ONa)_2 + NaOSO_2OCH_3$$

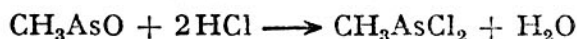
Sarea de sodiu se utilizează ca medicament.

Prin acidularea sării se obține acidul metilarsonic liber. Prin reducerea acestei substanțe, cu bioxid de sulf, se formează *metilarsinoxidul:*



$$CH_3AsO(OH)_2 + SO_2 \longrightarrow CH_3AsO + H_2SO_4$$

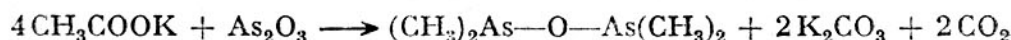
Prin tratarea oxidului cu acid clorhidric se formează *metildiclorarsina:*



$$CH_3AsO + 2HCl \longrightarrow CH_3AsCl_2 + H_2O$$

Metildiclorarsina, (p. f. 133°), este un iritant puternic al căilor respiratorii superioare. *Etildiclorarsina*, $C_2H_5AsCl_2$, (p. f. 156°) s-a preparat printr-o metodă similară, pornindu-se de la cloretan și arsenit de sodiu (gaze de luptă).

Derivații oxigenați ai dimetilarsinei, conținînd radicalul $(CH_3)_2As$, numit *cacodil*, au jucat un rol însemnat într-o epocă mai veche a chimiei organice. *Dimetilarsinoxidul* sau *oxidul de cacodil* a fost obținut prin distilarea uscată a acetatului de potasiu cu trioxid de arsen (Cadet, 1760):



$$4CH_3COOK + As_2O_3 \longrightarrow (CH_3)_2As—O—As(CH_3)_2 + 2K_2CO_3 + 2CO_2$$

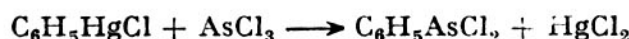
În cercetările sale, Bunsen (pe la 1840) a transformat oxidul de cacodil, cu acid clorhidric, în *clorura de cacodil* și pe aceasta, prin eliminarea clorului cu zinc, în *cacodil*, căruia i-a atribuit proprietățile unui radical liber:

$$2(CH_3)_2AsCl + Zn \longrightarrow (CH_3)_2As{-}As(CH_3)_2 + ZnCl_2$$

Cacodilul este un lichid cu miros neplăcut, care se aprinde spontan la aer. Mai tîrziu s-a constatat că formula cacodilului trebuie dublată (v. și p. 372).

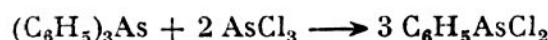
Prin oxidarea oxidului de cacodil se formează *acidul dimetilarsinic* sau *acidul cacodilic*, $(CH_3)_2As(O)OH$. Cacodilatul de sodiu servește în medicină pentru combaterea anemiei.

Compușii aromatici ai arsenului se obțin prin încălzirea derivaților aromatici ai mercurului, cum este clorura de fenil-mercur, cu clorură de arsen:

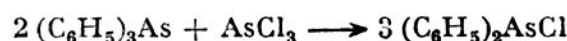


$$C_6H_5HgCl + AsCl_3 \longrightarrow C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

Din trifenilarsină, a cărei preparare a fost descrisă mai sus, se formează, prin încălzire cu triclorură de arsen în tuburi închise, *fenildiclorarsina* și *difenilclorarsina*:



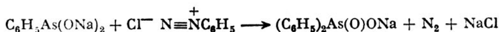
$$(C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 \longrightarrow 3\,C_6H_5AsCl_2$$



$$2\,(C_6H_5)_3As + AsCl_3 \longrightarrow 3\,(C_6H_5)_2AsCl$$

O a treia metodă pentru obținerea derivaților fenilați ai arsenului constă în tratarea sărurilor de diazoniu cu arsenit de sodiu, după cum s-a arătat mai înainte (p. 602). Din clorură de diazobenzen și arsenit de sodiu se obține *acidul fenilarsonic*, $C_6H_5AsO(OH)_2$. Prin reducerea acestuia, cu bioxid de sulf, se formează *fenilarsinoxidul*, C_6H_5AsO.

Metoda aceasta se poate extinde și la prepararea unor arsine cu două grupe aril în moleculă: fenilarsinoxidul, fiind un derivat al trioxidului de arsen, formează o sare de sodiu care poate reacționa cu o sare de diazoniu, la fel ca arsenitul de sodiu. Se obține *acidul difenilarsinic:*

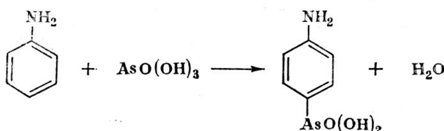


$$C_6H_5As(ONa)_2 + Cl^-\ N{\equiv}\overset{+}{N}C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2As(O)ONa + N_2 + NaCl$$

Din acidul difenilarsinic se formează, prin reducere, difenilarsinoxidul, $((C_6H_5)_2As)_2O$, care, tratat cu acid clorhidric, trece în difenilclorarsină, $(C_6H_5)_2AsCl$. Substanța aceasta (p. t. 40°, p. f. 333°) a servit ca gaz de luptă. Formează în aer un fum (aerosol), cu proprietăți foarte iritante pentru căile respiratorii.

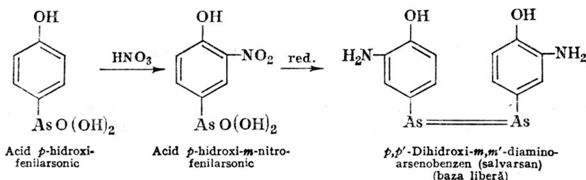
Compuși aromatici ai arsenului cu aplicații terapeutice. Prin *arsenare directă*, adică prin acțiunea acidului arsenic, nu este posibil să se introducă restul $AsO(OH)_2$ în hidrocarburile aromatice. În schimb, anilina și fenolul, mai reactive, pot fi arsenate direct în nucleu. Prin încălzirea anilinei cu acid

arsenic, la 190—200°, se obține acidul *p*-aminofenilarsonic, numit (prin analogie cu acidul sulfanilic) *acidul arsanilic* (I. A. Béchamp, 1863):



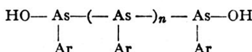
În mod asemănător reacționează și fenolul și dă *acidul p-hidroxifenilarsonic*, *p*-$HOC_6H_4AsO(OH)_2$. Această substanță se obține și prin încălzirea acidului arsanilic cu hidroxid de sodiu, care provoacă înlocuirea (anormală) a grupei NH_2 cu OH.

În 1904, s-a observat că sarea de sodiu a acidului arsanilic, *atoxilul*, are o acțiune curativă în bolile provocate de protozoare, anume boala somnului, datorită tripanosomelor transmise prin musca țețe sud-africană, și sifilisul, produs de spirochete. Atoxilul are însă o toxicitate prea mare în raport cu acțiunea sa curativă. Din această cauză s-au cercetat numeroși derivați ai săi. Printre aceștia s-a dovedit deosebit de eficace *p,p'-dihidroxi-m,m'-diaminoarsenobenzenul* sau *salvarsanul* (Paul Ehrlich, 1910). Pentru prepararea acestei substanțe se pornește de la *acidul p-hidroxi-m-nitrofenilarsonic*, care se obține pe diferite căi, între altele prin nitrarea acidului *p*-hidroxifenilarsonic, menționat mai sus. Acidul hidroxinitro-fenilarsonic suferă, sub influența unor agenți reducători puternici, cum este ditionitul de sodiu, o dublă reducere, atît la grupa nitro cît și la grupa acidului arsonic:



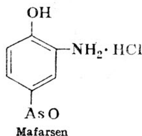
Acid *p*-hidroxifenilarsonic — Acid *p*-hidroxi-*m*-nitrofenilarsonic — *p,p'*-Dihidroxi-*m,m'*-diaminoarsenobenzen (salvarsan) (baza liberă)

Structura salvarsanului nu corespunde formulei de mai sus, ci mai degrabă unui polimer de forma generală (M. I. Kraft și E. B. Agraceva, 1955):

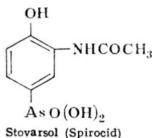


Salvarsanul se oxidează imediat la aer, dînd un arsinoxid, Ar—AsO. De aceea, ultima fază a fabricației cît și conservarea acestei substanțe trebuie să aibă loc în absența totală a aerului. *Neosalvarsanul* este o combinație a salvarsanului cu *rongalita* (hidroximetansulfinat de sodiu), $HOCH_2SO_2Na$. Această substanță transformă una sau ambele grupe NH_2 ale salvarsanului în $NHCH_2SO_2Na$. Neosalvarsanul este deci un amestec de două substanțe solubile în apă, cu reacție neutră.

Salvarsanul vindecă sifilisul incipient în peste 90% din cazuri, este însă ineficace față de formele înaintate ale bolii, în care parazitul a pătruns în sistemul nervos central. Moleculele mari ale salvarsanului, dizolvate în formă semi-coloidă, nu pot difuza în lichidul cefalorahidian. Același fenomen se petrece și în stadiile înaintate ale bolii somnului. În aceste cazuri se obțin rezultate bune cu unii derivați ai acidului *p*-hidroxi-*m*-aminofenilarsonic, ale căror molecule mici pot străbate membranele semipermeabile ce izolează sistemul nervos. Medicamentele cele mai eficace din această grupă sînt *p*-hidroxi-*m*-aminofenilarsinoxidul (clorhidrat) cunoscut sub numele de *mafarsen*, care tinde să înlocuiască neosalvarsanul, și *stovarsolul* sau *spirocidul*, derivatul acetilat al acidului *p*-hidroxi-*m*-aminofenilarsonic (Fourneau), a cărui sare de sodiu se utilizează în tratamente pe cale bucală.



Mafarsen



Stovarsol (Spirocid)

Medicamentele din această clasă acționează direct asupra germenilor patogeni care au invadat organismul. Tratamentul maladiilor infecțioase bazat pe această acțiune se numește, după Ehrlich, *chimioterapie*. Alte clase importante de medicamente chimioterapeutice sînt sulfamidele și antibioticele (vol. II). Acțiunea medicamentelor chimioterapeutice constă în modificarea anumitor funcțiuni vitale ale microorganismelor patogene, în special a unor sisteme enzimatice esențiale pentru viața acestora. Medicamentele de acest fel nu sînt lipsite de o acțiune (nocivă) și asupra organismului omenesc sau, în general, asupra organismului animalului gazdă. Un medicament chimioterapeutic va fi firește cu atît mai valoros, cu cît toxicitatea sa pentru parazit este mai mare și pentru organismul gazdă mai mică (toxicitate selectivă), cu cît este mai *parazitotrop* și mai puțin *organotrop*.

Se cunosc și compuși organici ai antimoniului și ai bismutului.

3. COMBINAȚII ORGANICE ALE SILICIULUI

Deși carbonul și siliciul sînt vecini în sistemul periodic, compușii lor au proprietăți fundamental deosebite. Divergențele se datoresc, în primul rînd, faptului că siliciul nu poate forma duble legături, nici cu el însuși, nici cu alte elemente.

Compușii alchilați ai siliciului se obțin prin tratarea tetraclorurii de siliciu cu compuși organo-magnezieni (F. S. Kipping, 1908):

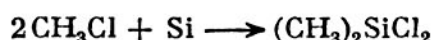
$$CH_3MgCl + SiCl_4 \longrightarrow CH_3SiCl_3 + MgCl_2$$

Alături de *metiltriclorsilan*, se mai formează *dimetildiclorsilan*, $(CH_3)_2SiCl_2$, *trimetilclorsilan*, $(CH_3)_3SiCl$, precum și *tetrametilsilan*, $(CH_3)_4Si$. Compușii aceștia se separă (greu) prin distilare fracționată.

O modificare a acestei metode constă în tratarea unei suspensii de magneziu în silicat de etil, cu o halogenură de alchil; se obțin alchil-etoxisilani (K. Andrianov, 1935):

$$RMgI + Si(OC_2H_5)_4 \longrightarrow R{-}Si(OC_2H_5)_3 + MgI(OC_2H_5)$$

Un alt procedeu, care se aplică și industrial, constă în trecerea unei halogenuri de alchil sau aril peste un amestec intim de siliciu cu cupru, încălzit la 280—350°. Procedeul poate fi astfel condus, în cazul cînd se lucrează cu CH_3Cl, încît produsul principal să fie *dimetildiclorsilanul* (p. f. 70°) (E. Rochow, 1940):

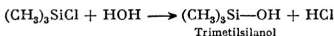


$$2CH_3Cl + Si \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2$$

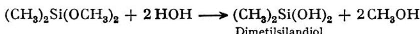
Alături de acest compus se mai formează metiltriclorsilan (p. f. 66°) și trimetilclorsilan (p. f. 57,6°).

Proprietăți. Tetraalchil-silanii sînt mult asemănători hidrocarburilor. *Tetrametilsilanul*, $(CH_3)_4Si$, este un lichid incolor, cu p. f. 26°; *tetraetilsilanul*, $(C_2H_5)_4Si$, are p. f. 153°. Prin tratare cu clor se pot substitui atomi de hidrogen, în acești compuși.

Alchil-clorsilanii, cu atomi de clor legați de siliciu, se hidrolizează în contact cu apa, la fel ca $SiCl_4$. În același mod reacționează și alcoxisilanii (prin analogie cu $Si(OC_2H_5)_4$, care de asemenea se hidrolizează extrem de ușor):

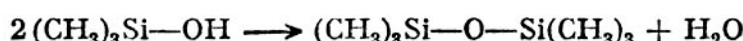


$$(CH_3)_3SiCl + HOH \longrightarrow \underset{\text{Trimetilsilanol}}{(CH_3)_3Si{-}OH} + HCl$$



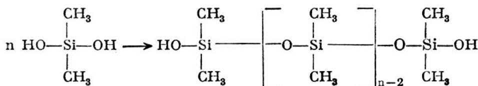
$$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2 + 2HOH \longrightarrow \underset{\text{Dimetilsilandiol}}{(CH_3)_2Si(OH)_2} + 2CH_3OH$$

Silanolii astfel obținuți sînt compuși instabili, căci au o mare tendință de a elimina apă (asemănîndu-se în aceasta cu acidul silicic, $Si(OH)_4$). Trimetilsilanolul nu se poate izola pur, căci se transformă, chiar în soluție apoasă, în *hexametilsiloxan:*



$$2(CH_3)_3Si{-}OH \longrightarrow (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3 + H_2O$$

Dimetilsilandiolul poate fi obținut în condiții speciale (cristale; p. t. 101°), dar pierde ușor apă, dînd *polisiloxani:*



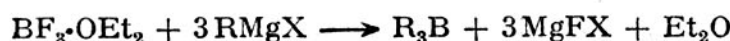
Compușii macromoleculari astfel obținuți poartă numele de *siliconi* (fiindcă s-a crezut la început că au o structură analoagă cetonelor, $R_2Si{=}O$). În reacția formulată mai sus se formează alături de un polimer macromolecular liniar, cu formula indicată (avînd probabil grupe marginale HO), și polimeri ciclici sau *ciclosiloxani* $(-Si(CH_3)_2O-)_n$, în care $n = 3 - 8$.

Alchil-triclorsilanii, de ex. CH_3SiCl_3, dau prin hidroliză $CH_3Si(OH)_3$, care se transformă, prin eliminare de apă, în polimeri tridimensionali, în care fiecare atom de siliciu este legat de trei atomi de oxigen și, prin intermediul acestora, de alți atomi de siliciu.

Prin hidroliza unor amestecuri cu compoziție controlată, de R_2SiCl_2 cu R_3SiCl și eventual cu $RSiCl_3$ (în care R este de obicei CH_3), se obțin industrial compuși macromoleculari, utilizați ca uleiuri de uns, unsori consistente, cauciucuri și rășini, caracterizate prin stabilitate termică excepțională și prin proprietățile lor electroizolante hidrofobe unice. Uleiurile sînt, probabil, polisiloxani cu catene scurte (poate și ciclice) ce pot fi utilizați pînă la 250° și a căror viscozitate nu variază decît puțin cu temperatura. De asemenea, unsorile își păstrează calitățile de ungere între 78° și 250°. Cauciucul de silicon este un polisiloxan macromolecular, cu bună rezistență la căldură și oxidare, dar rezistență slabă la abraziune. Rășinile de siliconi, care conțin și legături tridimensionale între catenele filiforme, servesc în special ca lacuri pentru bobinajul motoarelor electrice, a căror putere este mult mărită prin posibilitatea de a funcționa la temperatură ridicată.

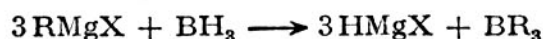
4. COMBINAȚII ORGANICE ALE BORULUI

Metoda cea mai ușor de aplicat pentru realizarea legăturii carbon-bor constă în acțiunea compușilor organo-magnezieni asupra fluorurii de bor (utilizată sub forma de eterat, un compus stabil, lichid, cu p. f. 126°):



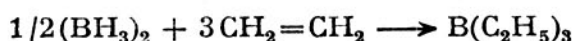
$$BF_3{\cdot}OEt_2 + 3RMgX \longrightarrow R_3B + 3MgFX + Et_2O$$

Diboranul reacționează (sub formă de BH_3) cu compușii organo-magnezieni dînd naștere unui trialchil-bor, alături de o hidrură-halogenură mixtă de magneziu, care poate fi considerată ca substanța de bază a compușilor organo-magnezieni (E. Wiberg, 1957):



$$3RMgX + BH_3 \longrightarrow 3HMgX + BR_3$$

Compuși trialchil-bor se obțin, de asemenea, prin încălzirea alchenelor cu diboran, la 100° (D. T. Hurd, 1948):



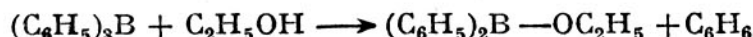
$$1/2(BH_3)_2 + 3CH_2{=}CH_2 \longrightarrow B(C_2H_5)_3$$

Despre utilizarea acestei reacții în sinteze de alcooli v. pagina 443.

Trimetil-borul, $(CH_3)_3B$, este un gaz cu p. f. —22°; *trifenil-borul*, $(C_6H_5)_3B$, formează cristale cu p. t. 142°.

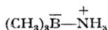
Compușii trialchil- și triaril-bor sînt stabili față de apă (deosebindu-se astfel de compușii corespunzători ai aluminiului), dar se aprind în contact cu oxigenul și, de aceea, trebuie manipulați într-o atmosferă de gaz inert.

Cu alcoolii trifenil-borul reacționează ușor, trecînd în *difenilborinat de etil*:

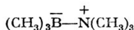


$$(C_6H_5)_3B + C_2H_5OH \longrightarrow (C_6H_5)_2B{-}OC_2H_5 + C_6H_6$$

Compușii borului trivalent sînt alcătuiți din așa-numite *molecule deficiente în electroni*. Structura lor este plană, borul fiind legat prin trei legături sp^2 și posedînd un orbital vacant (p. 69). De aceea, compușii borului trivalent (ca și compușii celorlalte elemente din grupa a III-a a sistemului periodic) au o tendință pronunțată de a coordina molecule donoare de electroni, cum sînt amoniacul și aminele. Compușii aceștia, numiți *borazani*, sînt substanțe stabile, distilabile sau sublimabile, fără descompunere:

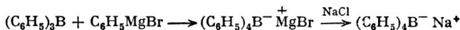


$$(CH_3)_3\overset{-}{B}{-}\overset{+}{N}H_3$$



$$(CH_3)_3\overset{-}{B}{-}\overset{+}{N}(CH_3)_3$$

Tetrafenilborații. Trifenil-borul (sau, mai simplu, fluorura de bor) dă la tratarea cu bromură de fenil-magneziu şi apoi cu clorură de sodiu *tetrafenilboratul de sodiu* (G. Wittig, 1951):



$$(C_6H_5)_3B + C_6H_5MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_4B^- \overset{+}{M}gBr \xrightarrow{NaCl} (C_6H_5)_4B^- Na^+$$

Tetrafenilboratul de sodiu, solubil în apă, formează cu ionii de potasiu, rubidiu şi cesiu săruri insolubile şi se utilizează, sub numele de *kaligost*, pentru dozarea gravimetrică a acestor ioni.

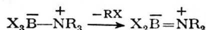
Acizii boronici, $RB(OH)_2$, se obţin din compuşii organo-magnezieni şi boraţi de alchil, la $-78°$:

$$C_6H_5MgBr + B(OCH_3)_3 \longrightarrow C_6H_5B(OCH_3)_2 + Mg(OCH_3)Br$$

Acidul fenilboronic, izolat din acest ester prin hidroliză, are p. t. 216°. Remarcabilă este uşurinţa cu care se elimină borul sub acţiunea halogenilor:

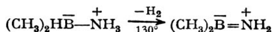
$$C_6H_5B(OH)_2 + Br_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5Br + HBr + B(OH)_3$$

Compuşi ai borului cu caracter nesaturat şi aromatic. Prin piroliza *borazanilor*, $X_3B - NR_3$ ($X = Cl$, H, CH_3; R = H sau CH_3), se elimină RX şi se obţin *borazene:*



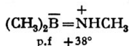
$$X_3\overset{-}{B}—\overset{+}{N}R_3 \xrightarrow{-RX} X_2\overset{-}{B}=\overset{+}{N}R_2$$

Astfel din B-*dimetilborazan* se obţine, prin încălzire la 130°, B-*dimetilborazenă:*

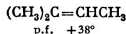


$$(CH_3)_2H\overset{-}{B}—\overset{+}{N}H_3 \xrightarrow[130°]{-H_2} (CH_3)_2\overset{-}{B}=\overset{+}{N}H_2$$

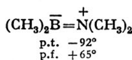
Borazenele conţin duble legături σ-π, de acelaşi tip ca acelea din alchene (v. p. 70), cu care sînt izoelectronice; de aceea au proprietăţi fizice mult asemănătoare cu ale acestora (şi structură plană ca şi ele):



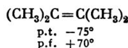
$(CH_3)_2\overset{-}{B}=\overset{+}{N}HCH_3$ p.f +38°



$(CH_3)_2C=CHCH_3$ p.f. +38°



$(CH_3)_2\overset{-}{B}=\overset{+}{N}(CH_3)_2$ p.t. −92° p.f. +65°



$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ p.t. −75° p.f. +70°

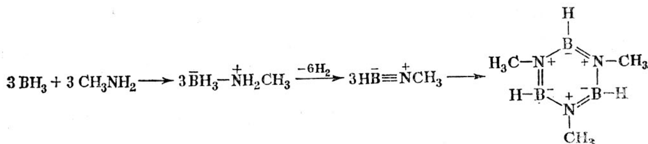
Se ştie că, în seria hidrocarburilor, constanta de forţă a legăturii C=C are o valoare aproximativ dublă faţă de aceea a legăturii C—C. O deosebire similară se observă şi între constantele de forţă ale borazanilor şi borazenelor, măsurate cu ajutorul spectrelor Raman (J. Goubeau 1952):

Constante de forţă, f, în dyn/cm · 10^{-5}

Borazani	B—N 3,7	Alcani	C—C 4,5
Borazene	B=N 7,5	Alchene	C=C 9,4

Prin piroliza borazenelor se obţin *borazine*, $X\overset{-}{B}\equiv\overset{+}{N}R$, analoage alchinelor. Borazinele se polimerizează uşor dînd, alături de compuşi macromoleculari, trimeri cu caracter aromatic, posedînd un sextet de electroni, numiţi *borazoli.*

Borazolul, anorganic, $B_3N_3H_6$, se obţine încălzind un amestec de diboran şi amoniac, la 250°. În mod similar, din diboran şi metilamină se obţine *N-trimetilborazolul*:

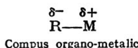


O metodă mult mai simplă pentru prepararea borazolului constă în încălzirea unui amestec echimolecular de $LiBH_4$ cu NH_4Cl la 230° (H. J. Schlesinger, 1951). Intermediar se formează borohidrura de amoniu, $[NH_4]^+ [BH_4]^-$, care elimină hidrogen la piroliză. Înlocuind, în această reacţie, clorura de amoniu cu clorura de metilamoniu se obţine N-trimetilborazolul.

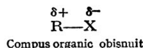
VII. COMBINAŢII ORGANO-METALICE

1. METODE DE PREPARARE ŞI PROPRIETĂŢI GENERALE

Se numesc organo-metalice combinaţiile care conţin un metal legat direct de carbon (şi nu de oxigen, azot etc.). Cum deosebirea dintre metale şi nemetale este graduală şi într-o oarecare măsură arbitrară, apare necesară o delimitare mai riguroasă. De aceea vom cuprinde în clasa combinaţiilor organo-metalice numai combinaţiile organice ale acelor elemente (notate cu M) care au, în legătura lor cu carbonul, polaritate pozitivă. Aceste combinaţii contrastează cu combinaţiile organice ale elementelor descrise anterior, anume: halogenii, O, S, N, P, As etc. (notate cu X) şi care au polaritate negativă:



Compus organo-metalic



Compus organic obişnuit

(O a treia categorie de elemente, H, C şi Si, formează cu carbonul legături nepolare sau foarte slab polare.)

Istoric. Primul compus organo-metalic, dietil-zincul, $(C_2H_5)_2Zn$, a fost obţinut în încercarea de a prepara „etil liber“, prin tratarea iodurii de etil cu zinc (E. Frankland, 1849). Compuşii organici ai zincului au fost mult utilizaţi în sinteze, de către Butlerov (v. de ex. p.12), Zaiţev, Popov şi Wagner, pînă ce au fost înlocuiţi prin compuşii organo-magnezieni. Cea dintîi observaţie cu privire la aceşti compuşi a fost făcută de P. Barbier, în 1899, care la tratarea unei cetone, octen-2-ona, $C_6H_{11}COCH_3$, cu iodură de metil, în prezenţa magneziului, a obţinut acelaşi alcool terţiar, $C_6H_{11}C(OH)(CH_3)_2$, care se formează şi la tratarea acestei cetone cu dimetil-zinc. Se putea deduce

de aici că se formează intermediar un compus metilic al magneziului. Un an mai tîrziu, un elev al lui Barbier, Victor Grignard, a arătat că halogenurile de alchil, RX, reacţionează cu magneziul, în soluţie de eter uscat, dînd compuşi organo-magnezieni micşti, RMgX, şi că aceste soluţii, uşor de obţinut, se pot folosi în sinteze de o varietate infinită. Metalarea benzenului cu etil-sodiu a fost observată de P. P. Şorîghin, în 1908, iar adiţia metalelor alcaline, la anumite tipuri de duble legături, de W. Schlenk, în 1914.

Clasificare. Compuşii organo-metalici se clasifică în trei categorii:

1. *Compuşii metalelor din grupele principale ale sistemului periodic.* Aceştia se disting prin uşurinţa obţinerii şi stabilitate termică relativ mare. Se cunosc compuşi organici ai tuturor elementelor din grupele principale.

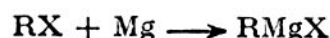
2. *Compuşii metalelor tranziţionale* sînt mult mai puţin stabili decît compuşii metalelor grupelor principale. Excepţie fac compuşii organici ai elementelor Zn, Cd, Hg, care sînt comparabili în ce priveşte stabilitatea cu compuşii elementelor din grupele principale. În atomii acestor trei elemente, toţi orbitalii interiori sînt ocupaţi cu electroni, la fel ca la elementele grupelor principale.

3. *Compuşi metalici complecşi* ai alchenelor aciclice, precum şi ai compuşilor aromatici (de tipul ferocenului). În aceşti compuşi se formează legături carbon-metal prin ocuparea orbitalilor *d* ai metalelor cu electroni π ai dublelor legături sau ai sextetelor aromatice.

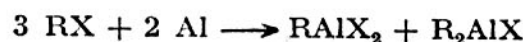
Metode de preparare. Metodele generale de preparare ale compuşilor organo-metalici sînt puţine la număr, dar modul lor de aplicare poate varia mult, de la un metal la altul.

1. *Reacţia unui metal cu un compus halogenat. a.* Metoda aceasta se aplică la metalele cu reactivitate mijlocie, cum sînt Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al şi Zn, şi duce, în cazul metalelor polivalente, la compuşi organo-metalici micşti:

$$RX + 2\,Li \longrightarrow RLi + LiX$$



$$RX + Mg \longrightarrow RMgX$$

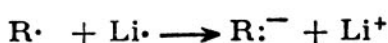


$$3\,RX + 2\,Al \longrightarrow RAlX_2 + R_2AlX$$

Dizolvantul joacă un rol important. Astfel compuşii organo-magnezieni se obţin tratînd magneziu metalic cu o soluţie a compusului halogenat în eter etilic perfect uscat; metalul se dizolvă cu degajare de căldură, care provoacă fierberea eterului. În cazul compuşilor halogenaţi care reacţionează greu cu magneziul, cum sînt bromura de vinil şi omologii ei, se utilizează ca dizolvant tetrahidrofuranul. Nu se pot obţine compuşi organo-magnezieni în soluţie de hidrocarburi; acestea nu dizolvă compusul magnezian, aşa că suprafaţa metalului se acoperă repede cu o crustă care împiedică reacţia. S-a descoperit însă că se pot obţine soluţii de organo-magnezieni în hidrocarburi, dacă se adaugă tetrahidrofuran, pentru solvatarea compusului organo-metalic (T. Leigh, 1965). Compuşii organo-aluminici micşti, $RAlX_2$ sau R_2AlX, se obţin din RX + Al, fără dizolvant, cu puţin $AlCl_3$ sau I_2 drept catalizator.

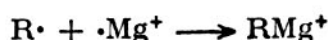
Mecanismul acestor reacții comportă, cu mare probabilitate, transferul unui electron de la metal la atomul de halogen, care se transformă în anion (v. și p. 180); radicalul liber ce ia naștere primește un electron de la un alt atom de metal:

$$RX + Li\cdot \longrightarrow R\cdot + X^- + Li^+$$

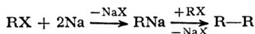

$$R\cdot + Li\cdot \longrightarrow R:^- + Li^+$$

sau de la același atom, cînd metalul este bivalent:

$$RX + :Mg \longrightarrow X^- + R\cdot + \cdot Mg^+$$

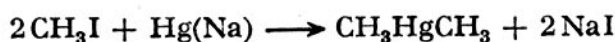

$$R\cdot + \cdot Mg^+ \longrightarrow RMg^+$$

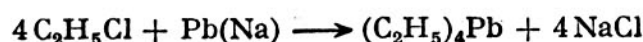
b. Prin aplicarea acestei metode la metale foarte reactive, cum sînt sodiul și celelalte metale alcaline, nu se pot izola compuși organo-metalici decît în unele cazuri speciale. De obicei, compusul organo-metalic reacționează pe măsură ce se formează cu o nouă moleculă de compus halogenat dînd o hidrocarbură (reacție Wurtz):


$$RX + 2Na \xrightarrow{-NaX} RNa \xrightarrow[-NaX]{+RX} R{-}R$$

Așa se comportă de ex. brombenzenul, C_6H_5Br, din care nu se obține fenil-sodiul, C_6H_5Na, ci se formează numai bifenil. Dimpotrivă, clorbenzenul, C_6H_5Cl, tratat cu sodiu în soluție benzenică, dă o soluție de *fenil-sodiu* ce poate servi în sinteze. Această comportare se explică prin reactivitatea mai mică a clorbenzenului, în comparație cu a brombenzenului, în etapa a doua a reacției formulate mai sus.

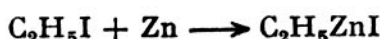
c. Metalele grele, mai puțin reactive, nu se combină direct cu compușii halogenați. Aliajele lor cu sodiul reacționează însă uneori cu randamente mari. Pe calea aceasta se obțin compușii alchilici ai mercurului și (pe scară mare industrială) ai plumbului:

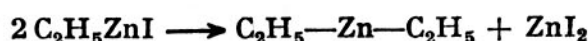

$$2CH_3I + Hg(Na) \longrightarrow CH_3HgCH_3 + 2NaI$$


$$4C_2H_5Cl + Pb(Na) \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + 4NaCl$$

În reacțiile acestea sodiul cedează electronul, iar radicalul format reacționează cu metalul greu.

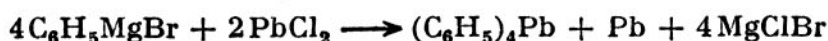
d. Prin metoda aceasta, aplicată la metalele bivalente, se obțin compuși organo-metalici micști, după cum s-a mai spus. Aceștia se pot transforma în unele cazuri, prin încălzire, în compuși dialchilici. Reacția reușește mai ales atunci cînd dialchil-metalul format este volatil și distilă:


$$C_2H_5I + Zn \longrightarrow C_2H_5ZnI$$

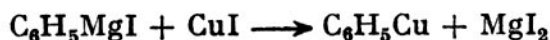

$$2C_2H_5ZnI \longrightarrow C_2H_5{-}Zn{-}C_2H_5 + ZnI_2$$

2. *Reacția unui compus organo-metalic cu halogenura unui metal mai electronegativ* (adică un metal cu potențial de oxidare electrochimic mai negativ decît elementul din compusul organo-metalic). Reacția aceasta are întinse

aplicații pentru prepararea compușilor organici ai multor metale (în special tranziționale). Se pornește adesea de la compuși organo-magnezieni:



$$4C_6H_5MgBr + 2PbCl_2 \longrightarrow (C_6H_5)_4Pb + Pb + 4MgClBr$$

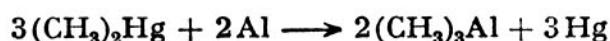


$$C_6H_5MgI + CuI \longrightarrow C_6H_5Cu + MgI_2$$

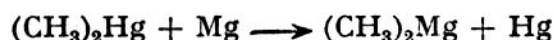
Metoda a fost aplicată pentru a obține compuși organici ai elementelor: Be; B, Al, Ga, In, Tl; Si, Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi; Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Sc, Y; Cr; Pt.

3. *Reacția unui compus organo-metalic cu un metal mai electropozitiv.* Metoda este de folos mai ales pentru obținerea compușilor metalelor celor mai electropozitive:

$$(C_2H_5)_2Hg + 2Na \longrightarrow 2C_2H_5Na + Hg$$



$$3(CH_3)_2Hg + 2Al \longrightarrow 2(CH_3)_3Al + 3Hg$$



$$(CH_3)_2Hg + Mg \longrightarrow (CH_3)_2Mg + Hg$$

Natura legăturii carbon-metal. 1. Studiul proprietăților fizice și chimice ale compușilor organo-metalici duce la concluzia că, în unii dintre ei legătura carbon-metal este ionică, în alții este covalentă, în cei mai mulți (dacă nu în toți) are un caracter intermediar:

Caracterul ionic sau covalent al legăturii carbon-metal este determinat de mai mulți factori, printre care cei mai importanți sînt: electronegativitatea metalului, raza ionică a metalului, stabilitatea carbanionului (determinată de efecte de hibridizare și de conjugare) și natura dizolvantului.

2. Legătura carbon-metal are un caracter ionic cu atît mai pronunțat, cu cît metalul este mai electropozitiv și are o tendință mai mare de a forma (și în combinațiile sale anorganice) ioni pozitivi stabili, cu configurație electronică de gaz inert. Compușii organo-metalici cu caracterul ionic cel mai pronunțat vor fi deci aceia ai elementelor din grupele I și II ale sistemului periodic, iar în fiecare grupă caracterul ionic va crește cu numărul atomic:

$$Li < Na < K < Rb < Cs < (Fr)$$

$$Be < Mg < Ca < Sr < Ba < (Ra)$$

Deducțiile acestea se verifică la primele două grupe ale sistemului, nu sînt însă generale. Astfel, în subgrupa a II-a, caracterul ionic, foarte slab dealtfel, descrește cu numărul atomic (compușii organo-mercurici putînd fi considerați în întregime covalenți):

$$Zn > Cd > Hg$$

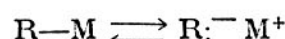
Caracterul covalent se accentuează, pe de altă parte, cu creșterea valenței, fiind predominant, de ex., la compușii staniului și plumbului tetravalenți.

Există o proprietate a elementelor, *potenţialul de oxidare electrochimic standard*, $E°$, care, spre deosebire de electronegativitate, poate fi măsurată exact. Un potenţial de oxidare pozitiv, mare, al metalului indică tendinţa elementului de a forma ioni pozitivi stabili. *Raza ionică* este un al doilea factor care influenţează natura legăturii carbon-metal. Metalele alcaline, avînd potenţiale de oxidare mari, practic constante, şi raze ionice de asemenea mari, dau compuşi organici predominant ionici. Litiul avînd, dintre toate metalele alcaline, raza ionică cea mai mică, compuşii săi organici au un caracter ionic mai puţin pronunţat. În grupa Zn, Cd, Hg, potenţialele de oxidare joase şi razele ionice mici explică plauzibil caracterul covalent.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$E° =$	+3,02	2,71	2,92	2,99	3,02 Volţi
$r =$	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69 Å

	Zn	Cd	Hg
$E° =$	+0,76	+0,40	—0,80 Volţi
$r =$	0,74	0,97	1,10 Å

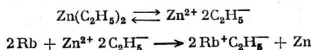
Ne putem imagina legătura carbon-metal în două moduri diferite: fie ca o electrovalenţă, tinzînd cu atît mai mult către o covalenţă cu cît raza ionică a metalului este mai mică, fie ca o covalenţă capabilă de a ioniza. Prima dintre aceste ipoteze admite că un cation se poate apropia de anion sau chiar pătrunde în norul electronic al acestuia, cu atît mai mult cu cît sarcina sa este concentrată într-un volum mai mic; cazul limită al acestei întrepătrunderi este covalenţa. Cealaltă alternativă, mai apropiată de teoria electronică obişnuită, consideră electrovalenţa şi covalenţa ca două tipuri de legături distincte, între care se poate stabili un echilibru (disociere electrolitică):



$$R—M \rightleftarrows R:^{-}\,M^{+}$$

Caracterul ionic, mai mult sau mai puţin pronunţat, al unui compus organo-metalic ar depinde deci de constanta de echilibru a reacţiei sale de ionizare. Aceasta este influenţată fireşte în modul bine cunoscut şi de dizolvant, adică de puterea mai mare sau mai mică a acestuia de a solvata, şi astfel a separa, ionii formaţi.

Concepţia aceasta dă bine socoteală de faptele experimentale. Chiar compuşii organo-metalici socotiţi covalenţi, pe baza proprietăţilor fizice, au încă un slab caracter ionic. Astfel, dietil-zincul dă cu metale foarte electropozitive reacţii de deslocuire, care nu pot avea decît un mecanism ionic:



$$Zn(C_2H_5)_2 \rightleftarrows Zn^{2+}\,2C_2H_5^{-}$$

$$2\,Rb + Zn^{2+}\,2\,C_2H_5^{-} \longrightarrow 2\,Rb^{+}C_2H_5^{-} + Zn$$

Concluzia la care ajungem este că în clasa compuşilor organo-metalici legăturile carbon-metal nu sînt exclusiv covalente sau ionice, caracterul lor variind mult între aceste două extreme.

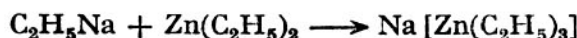
3. *Proprietăţile fizice* servesc adesea pentru aprecierea caracterului ionic sau covalent al unei combinaţii (p. 17). Unii compuşi organo-metalici sînt lichide volatile sau solide uşor fuzibile, ale căror molecule sînt unite, în mod evident, numai prin forţe van der Waals slabe. Din categoria aceasta fac parte compuşii elementelor din subgrupa a II-a şi din grupa a IV-a:

	p. f.		p. t.	p. f.
$Zn(CH_3)_2$	44°	$Ge(CH_3)_4$	— 80°	43°
$Zn(C_2H_5)_2$	117°	$Sn(CH_3)_4$	— 55°	77°
$Hg(CH_3)_2$	92°	$Pb(CH_3)_4$	— 30°	110°
$Hg(C_2H_5)_2$	159°	$Pq(C_2H_5)_4$	—136°	300° (desc.)
$Hg(C_6H_5)_2$	p.t. 126°	$Pb(C_6H_5)_4$	228°	—

Compușii de acest tip sînt solubili în dizolvanți organici, ca hidrocarburi, compuși halogenați, eteri și sulfură de carbon. Soluțiile lor nu conduc curentul electric.

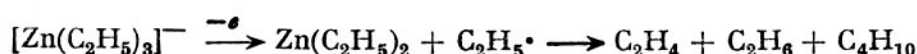
Dimpotrivă, compușii organici ai metalelor puternic electropozitive, cum sînt metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, prezintă toate semnele unor legături ionice. Alcanii sodați, de ex. etil-sodiul, C_2H_5Na, sînt pulberi nevolatile care se descompun la încălzire fără a se topi (v. mai departe). De asemenea sînt insolubili în alcani (iar cu toți ceilalți dizolvanți reacționează). Proprietățile acestea, de săruri, amintesc mult pe ale hidrurilor, ca NaH și CaH_2 (compușii organo-metalici sînt însă mult mai reactivi decît hidrurile). Atunci cînd este posibil să se obțină o soluție stabilă a unui compus organo-sodic, aceasta conduce curentul electric (v. mai departe benzil-sodiul).

Soluțiile compușilor organo-sodici în dietil-zinc (un lichid neconducător) conduc bine curentul electric. În asemenea soluții se formează complecși:



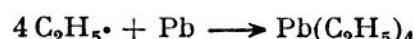
$$C_2H_5Na + Zn(C_2H_5)_2 \longrightarrow Na[Zn(C_2H_5)_3]$$

Electroliza acestor compuși decurge în conformitate cu legea lui Faraday. Cu electrozi de platină, metalul se depune la catod, iar la anod anionul se descarcă, dînd produșii normali de stabilizare ai radicalului etil (F. Hein, 1924):



$$[Zn(C_2H_5)_3]^- \xrightarrow{-e} Zn(C_2H_5)_2 + C_2H_5\cdot \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 + C_4H_{10}$$

Dacă se efectuează electroliza cu un anod de Zn, Cd, Sn, Pb sau Bi, se obțin compușii organici ai acestor metale:



$$4\,C_2H_5\cdot + Pb \longrightarrow Pb(C_2H_5)_4$$

Alte proprietăți fizice dau, de asemenea, informații despre natura legăturii carbon-metal. Astfel, în spectrul infraroșu al metil- și etil-litiului (în soluție benzenică sau în suspensie în ulei de parafină) apare o bandă la 880 cm^{-1}, atribuită moleculelor RLi monomere și o altă bandă la 920 cm^{-1}, a cărei intensitate descrește la diluarea soluției și care este datorită unor asociații moleculare sau ionice.

Momentul electric relativ mic al *n*-butil-litiului (0,97 D) indică o legătură carbon-metal nepolară, mai mult covalentă. Alți compuși volatili, deși neionizați, ca de ex. $Cl_3\overset{-}{Al}-\overset{+}{O}(C_2H_5)_2$, sînt mult mai polarizați ($\mu = 6{,}5$ D; p.f. 147°/11 mm).

După cum se vede, pe baza proprietăților fizice se pot deosebi, printre compușii organo-metalici, două clase extreme, una de compuși esențial ionici, alta de compuși covalenți. Mai puțin clară este situația în cazul compușilor cu caracter intermediar, cum sînt derivații organici ai litiului, magneziului și aluminiului, asupra cărora, avînd în vedere importanța lor practică, vom mai reveni.

4. *Criteriul stereochimic.* Un compus în care unul din substituenții carbonului asimetric este un metal, $R_1R_2R_3CM$, poate exista în forme optic active numai dacă nu este ionizat. Anionii, $R_1R_2R_3C:^-$, deși au configurație piramidală, suferă inversie a configurației printr-un mecanism similar cu

acela observat la aminele terțiare (fig. 64, p. 581). Chiar dacă ionizarea are loc numai în mică măsură, recombinarea anionului inversat, cu cationul metalic, duce la racemizare. Păstrarea configurației (respectiv a activității optice) este deci un criteriu pentru decelarea legăturii covalente.

Numai mercurul formează compuși organo-metalici optic activi stabili, de ex.: $C_2H_5CH(HgBr)CH_3$ (Biilmann, 1910; Nesmeianov și Reutov, 1953; Ingold și Hughes, 1958). Legătura C—Hg este prin urmare într-o foarte mare măsură covalentă.

Nu s-au putut obține compuși organo-magnezieni optic activi. Astfel, prin tratarea (+)-2-bromoctanului, $CH_3CHBrC_6H_{13}$, cu magneziu în soluție eterică, se obține un compus organo-magnezian, care dă cu CO_2 acidul 2-octan-carboxilic, $CH_3CH(COOH)C_6H_{13}$, racemic. Compușii organo-litici pot exista în forme optic active la temperatură joasă, dar se racemizează la încălzire.

Astfel, prin agitarea (—)-2-iodoctanului, $CH_3CHIC_6H_{13}$, cu un compus organo-litic, la —70°, în eter etilic, se obține 2-octil-litiu (schimb de iod cu litiu), care tratat cu CO_2 dă acid octan-carboxilic 20% optic activ și 80% racemizat. Dacă înainte de reacția cu CO_2 soluția de octil-litiu este încălzită la 0°, acidul obținut este racemizat în întregime (Letsinger, 1950).

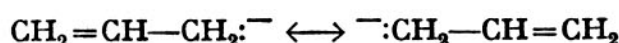
Activitatea optică a compușilor organo-litici se păstrează mult mai bine dacă, în loc de eter, dizolvantul este o hidrocarbură pură. Astfel (—)-2-butil-litiul, $C_2H_5CHLiCH_3$, preparat la —5° în pentan, și tratat apoi cu CO_2, dă un acid $C_2H_5CH(COOH)CH_3$ racemizat numai 50% (Curtin, 1960). Pare evident că eterul favorizează ionizarea (prin solvatarea cationului) și deci racemizarea. Experiențele de acest fel pot fi interpretate în sensul că legătura C—Li este predominant covalentă, dar ionizează în condiții prielnice.

Compușii organo-litici pot suferi substituții electrofile bimoleculare (SE2), în care configurația sterică a moleculei se conservă (spre deosebire de reacțiile SN2 în care configurația se inversează). Cînd însă se formează, prin ionizare, un carbanion, acesta nu își conservă configurația sterică.

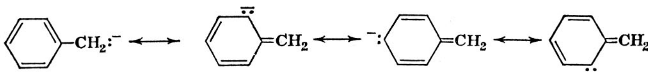
5. *Influența restului organic asupra legăturii* C—M. Acetilurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase conțin anioni $RC{\equiv}C:^-$ și $^-:C{\equiv}C:^-$ de o remarcabilă stabilitate, datorită, după cum s-a arătat în alt loc (p. 71), *hibridizării sp* a carbonului în acești compuși.

Conjugarea este o altă cauză de stabilizare a carbanionilor. Anionul ciclopentadienei datorește marea sa stabilitate implicării perechii de electroni anionice într-un sistem aromatic de șase electroni (v. p. 317). Mai puternic apare acest efect în anionii fluorenului și indenului (v. tabela p. 212).

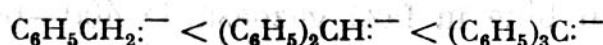
Conjugarea este, de asemenea, cauza stabilității mari a carbanionilor alilici, care pot fi reprezentați prin structuri limită ca:



Carbanionii benzilici sînt stabilizați prin conjugare în mod similar:



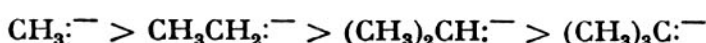
În anionii difenil- și trifenilmetanilor, posibilități sporite de conjugare măresc stabilitatea:



$$C_6H_5CH_2:^- < (C_6H_5)_2CH:^- < (C_6H_5)_3C:^-$$

Reactivitatea firește descrește în aceeași ordine.

Carbanionii din alcanii sodați sînt incomparabil mai reactivi decît cei stabilizați prin conjugare. Singurul efect electronic posibil în carbanionii alcanilor este efectul inductiv respingător de electroni ($+I$) al grupelor alchil; stabilitatea va descrește deci în ordinea:

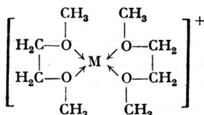


$$CH_3:^- > CH_3CH_2:^- > (CH_3)_2CH:^- > (CH_3)_3C:^-$$

Reactivitatea variază firește în sens invers (v. mai departe).

6. *Influența dizolvantului.* Descoperirea lui Grignard constă de fapt în observația că eterul etilic este un dizolvant bun pentru compușii organo-magnezieni. Se știe astăzi că proprietatea aceasta (aproape) unică a eterilor se datorește aptitudinii lor de a solvata ionul de magneziu. Aminele terțiare au o putere de solvatare asemănătoare cu a eterilor, dar mai mică. Printre eteri, eterul etilic are o putere de solvatare relativ mică; tetrahidrofuranul (mai puțin împiedicat steric la atomul de oxigen) are o putere de solvatare mai mare. De aceea, tetrahidrofuranul este dizolvantul indicat pentru prepararea magnezienilor vinilici, care nu se pot obține în eter etilic (legătura carbon-halogen din halogenurile de vinil fiind mai tare decît aceea din halogenurile de alchil, este necesară, pentru compensare, o energie de solvatare a cationului mai mare).

Putere de solvatare și mai mare decît monoeterii au eterii glicolilor care pot forma complecși chelatici. Glicol-dimetil-eterul este cel mai bun dizolvant pentru adiția sodiului la naftalină și la alte hidrocarburi aromatice. Acest eter formează cu ionul metalic un complex de tipul (G. Wittig, 1957):

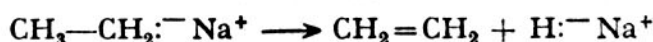


Faptul că organo-magnezienii și organo-sodicii sînt solubili numai în eteri este un indiciu că acești compuși au o structură ionică pronunțată. Compușii organo-litici, organo-zincici și organo-mercurici, care au caracter predominant covalent, sînt solubili și în hidrocarburi.

Eterii și mai ales hidrocarburile au constante dielectrice mici și deci o putere de separare pentru ioni mică. Din cauza aceasta, chiar în soluțiile compușilor organo-metalici ionizați, ionii de semn contrar rămîn alipiți sub formă de perechi de ioni sau de asociații mai avansate. Asemenea asociații au fost decelate, pe cale ebuliometrică, la compușii organo-litici (grade de asociere 3—7 în eter sau benzen la fierbere) și de asemenea la compușii organo-magnezieni.

Proprietăți chimice. Cu toate că numărul compușilor organo-metalici este mare, reacțiile lor generale se pot reduce la puține tipuri. Cele mai multe din ele sînt heterolitice; compușii organo-metalici sînt sensibili față de reactanții electrofili.

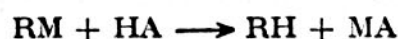
1. *Descompunerea termică.* Compușii organo-metalici covalenți volatili, ca aceia ai staniului, plumbului și mercurului, dau prin descompunere termică radicali liberi, cel mai bine în fază gazoasă, la 400—600° (p. 373). Compușii ionici se descompun la temperatură mai joasă, printr-un mecanism heterolitic. Etil-sodiul se descompune încet la temperatura camerei și repede la 100° în etenă și hidrură de sodiu. Reacția efectivă este eliminarea unui ion de hidrură din anionul etil:



$$CH_3—CH_2:^- Na^+ \longrightarrow CH_2=CH_2 + H:^- Na^+$$

Compușii organo-magnezieni se descompun în mod similar la cca. 200°.

2. *Reacții cu donori de protoni.* Toți compușii organo-metalici pierd metalul, cînd sînt tratați cu un acid suficient de tare și se transformă într-o hidrocarbură:



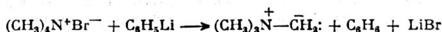
$$RM + HA \longrightarrow RH + MA$$

După cum se vede din diagrama de mai jos, numai alcanii sodați și litici extrag protoni din hidrocarburi de tipul difenilmetanului (v. și tabela p. 212). Cu apă, alcooli, amoniac și amine reacționează și compușii magneziului, aluminiului și zincului. Din clasa aceasta de reacții face parte reacția Zerevitinov, utilizată pentru decelarea hidrogenului slab acid („activ“) din alcooli, fenoli sau amine (p. 449 și 565). Compușii organo-metalici cu caracter covalent pronunțat (Hg, Pb) sînt descompuși numai de acizii tari.

Reactivitatea relativă a cîtorva compuși organo-metalici tipici

	RNa	RLi	RMgX	R_3Al	R_2Zn	R_2Hg	R_4Pb	R_3Sb
$(C_6H_5)_2CH_2$	—	—						
H_2O, NH_3	—	—	—	—	—			
HCl aq.	—	—	—	—	—	—	—	
R_2CO	—	—	—	—	—			
CO_2	—	—	—	—				

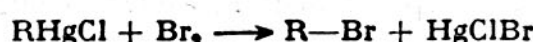
Compușii organo-litici extrag protoni și din alți compuși organici, de ex. din eteri (v. mai departe) și din ioni cuaternari de fosfoniu (v. p. 625) și de amoniu. În aceste reacții iau naștere *ilide* (G. Wittig), de ex.:



$$(CH_3)_4N^+Br^- + C_6H_5Li \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}—\overset{-}{C}H_2: + C_6H_6 + LiBr$$

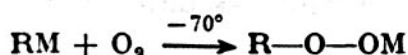
3. *Reacții cu elemente electronegative.* Compușii organo-metalici reacționează cu halogenii dînd compuși halogenați:

$$RMgX + I_2 \longrightarrow R—I + MgXI$$

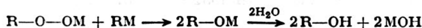


$$RHgCl + Br_2 \longrightarrow R—Br + HgClBr$$

Compuşii organo-litici şi organo-magnezieni micşti reacţionează cu oxigenul dînd întîi peroxizi metalici (care pot fi captaţi la —70°; H. Hock, 1951), dar care trec la temperatura camerei în alcoxizi:



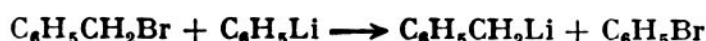
$$RM + O_2 \xrightarrow{-70°} R—O—OM$$



$$R—O—OM + RM \longrightarrow 2R—OM \xrightarrow{2H_2O} 2R—OH + 2MOH$$

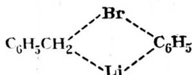
Reacţia este utilizată pentru prepararea de alcooli.

4. *Reacţia de schimb metal-halogen.* Compuşii organo-litici schimbă metalul cu halogenul din feluriţi compuşi halogenaţi (H. Gilman; G. Wittig, 1938), de ex.:

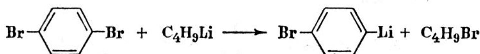


$$C_6H_5CH_2Br + C_6H_5Li \longrightarrow C_6H_5CH_2Li + C_6H_5Br$$

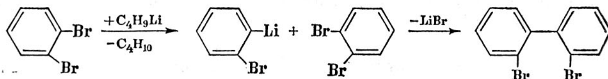
Reacţia decurge repede, probabil printr-o stare de tranziţie de patru centre ciclică, posibilă datorită participării a două perechi de electroni ai bromului:



Reacţia are unele aplicaţii. Astfel *p*-dibrombenzenul, care nu reacţionează decît foarte greu cu litiu metalic, schimbă bromul cu randament mare (90%), la tratare cu *n*-butil-litiu în soluţie eterică:



La fel reacţionează şi *o*-dibrombenzenul. Dacă însă se lucrează în soluţie de tetrahidrofuran la —78°, are loc o reacţie Wurtz-Fittig şi se formează 2,2'-dibrombifenilul:



2,2'-Dibrombifenilul, astfel obţinut, este utilizat în sinteze. El poate fi transformat de ex. într-un compus dilitic, la tratare cu *n*-butil-litiu (în timp ce diiod-derivatul corespunzător reacţionează chiar cu litiu metalic).

Influenţa atît de remarcabilă a dizolvantului tetrahidrofuran asupra mersului reacţiei pe care o dirijează spre o reacţie Wurtz-Fittig, se explică prin favorizarea ionizării compusului organo-litic. Reacţia Wurtz-Fittig are un mecanism ionic (v. p. 329):

$$R:^- + R'—X \longrightarrow R—R' + X^-$$

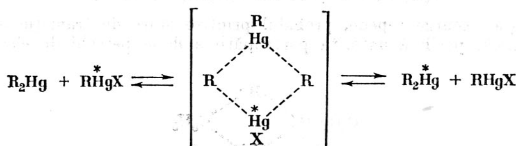
Compușii litici nu reacționează în modul acesta cînd sînt preparați în soluție benzenică sau eterică; în tetrahidrofuran chiar metil-litiul, unul dintre compușii mai puțin reactivi ai litiului, reacționează repede la 0°, cu clormetanul din care se prepară (H. Gilman, 1957):

$$CH_3Cl + CH_3Li \longrightarrow LiCl + CH_3{-}CH_3$$

5. *Reacția de transmetalare.* Analoage schimburilor metal-halogen sînt schimburile metal-metal, de ex.:

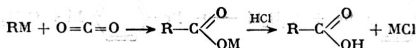
$$2C_2H_5Li + (CH_3)_2Hg \longrightarrow 2CH_3Li + (C_2H_5)_2Hg$$

Moleculele compușilor organo-mercurici schimbă între ele metalul, după cum se constată prin marcare izotopică; cînd alchilii, R, conțin carbon asimetric la centrul de reacție, se păstrează configurația sterică (mecanism SE2, atac prin față; v. p. 196). Reacțiile de schimb de acest fel nu decurg deci prin ionizare ci probabil printr-o stare de tranziție de patru centre ciclică (O. A. Reutov, 1961), de ex.:

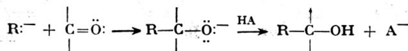


Despre reacții de schimb metal-hidrogen (reacții de metalare) v. pagina 646.

6. *Reacția de carboxilare.* Una din metodele fundamentale pentru obținerea acizilor carboxilici este reacția unui compus organo-metalic (Na, Li, Mg), cu bioxid de carbon:



7. *Adiții la grupa carbonil și la grupe similare.* Compușii organo-metalici reacționează cu legăturile C=O (din aldehide, cetone, cloruri acide, esteri), C=N, C≡N, C=S, N=O etc., prin atac nucleofil la atomul de carbon (sau la atomul de azot al grupei NO). Toate aceste adiții se pot formula ca reacțiile unor carbanioni:



Reacțiile de acest tip pot fi socotite printre cele mai importante ale chimiei sintetice.

8. *Adiții la legături* C=C. Dubla legătură din alchenele simple este, în general, puțin sensibilă la atacul reactanților nucleofili. De aceea, alchenele nu reacționează decît cu compușii organo-litici și organo-sodici cei mai reactivi. Dienele conjugate reacționează mai ușor cu compușii organo-metalici. Cîteva exemple vor fi prezentate mai departe.

2. COMPUȘI ORGANICI AI METALELOR ALCALINE

Compuși organici ai litiului. Compușii organo-litici sînt mai puțin reactivi decît compușii celorlalte metale alcaline, ei întrec însă puțin în reactivitate compușii organo-magnezieni; cu aceștia se aseamănă și prin una din metodele lor de preparare, direct dintr-un compus halogenat și metal. Soluțiile astfel obținute conțin firește și halogenură de litiu. Compuși organo-litici liberi de săruri se prepară dintr-un compus organo-mercuric și litiu metalic (v. p. 637).

Metil-litiul și etil-litiul sînt substanțe solide (ultimul are p.t. 95°); *n*-propil- și *n*-butil-litiul sînt lichide care pot fi distilate la 80—100°, în vid. La temperatură mai înaltă se descompun. În contact cu aerul se aprind.

Metil-litiul și fenil-litiul se prepară de obicei în eter, pe care practic nu îl descompun. *n*-Butil-litiul se prepară în pentan sau benzen, uneori și în eter; ultimul este însă descompus încet. *terț*-Butil-litiul descompune eterul în cîteva minute. Tetrahidrofuranul este descompus mai repede decît eterul etilic. Reactivitatea față de eterul etilic a compușilor organo-litici, care oglindește și pe aceea față de alți reactivi, variază în ordinea:

$$CH_3 < C_6H_5 < n\text{-butil} < \text{etil} < \text{izobutil} < \text{ciclohexil} = \text{izopropil} < \textit{terț}\text{-butil}$$

Reacția eterului cu compușii organo-litici și organo-sodici constă în extragerea unui proton de către carbanion, urmată de fragmentarea spontană a noului anion:

$$R:^- + CH_3CH_2{-}O{-}CH_2CH_3 \longrightarrow RH + CH_3CH_2{-}O{-}\ddot{C}^-HCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2O^- + CH_2{=}CH_2$$

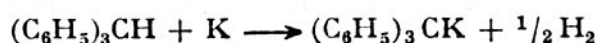
Compuși organici ai sodiului și potasiului. *Metil-sodiul* și *etil-sodiul* se prepară din compușii organo-mercurici și metal. Ambii sînt pulberi incolore ce se descompun la încălzire fără să se topească (v. mai sus); nu se dizolvă în hidrocarburi saturate, singurii dizolvanți cu care nu reacționează (eterul este descompus imediat). Din cauza incomodității acestei metode de preparare și a reactivității lor excesive față de apă și aer, cu care reacționează violent aprinzîndu-se, alcanii sodați și potasici nu sînt decît puțin utilizați.

Izoamil-sodiul și *fenil-sodiul*, care se pot obține și direct din derivații clorurați respectivi și metal în soluție de hidrocarburi saturate, sînt întrebuințați mai des în sinteze. La prepararea izoamil-sodiului prin metoda indicată se formează, pe lîngă $C_5H_{11}Na$, și un compus disodat, $C_5H_{10}Na_2$, căci prin introducere de CO_2 se obține, alături de acidul izocapronic, $C_5H_{11}COOH$, și acidul izobutilmalonic, $C_4H_9CH(COOH)_2$.

Fenilmetanii sodați diferă de alcanii sodați, prin culoarea lor roșie intensă și prin reactivitatea lor mai mică. Ei sînt solubili în eter pe care nu îl descompun (cu excepția benzil-sodiului care îl descompune foarte încet). *Benzil-sodiul*, $C_6H_5CH_2Na$, obținut din dibenzil-mercur și sodiu, este o pulbere cristalină, intens roșie, sensibilă la aer, insolubilă în benzen și hexan.

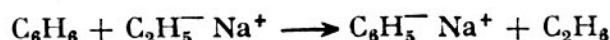
Trifenilmetil-sodiul, $(C_6H_5)_3CNa$, se obține prin tratarea radicalului trifenil-metil cu sodiu metalic (p. 386) sau direct din trifenilclormetan și amalgam de sodiu (W. Schlenk, 1914). Soluțiile eterice, colorate, ale fenilmetanilor sodați conduc curentul electric. Conductibilitatea acestor soluții eterice este joasă; din cauza constantei dielectrice mici a dizolvantului ($\varepsilon = 4$ la 20°), proporția de perechi de ioni este mare. În soluție de amoniac lichid ($\varepsilon = 22$ la −33°) conductibilitatea însă este cea normală a unui electrolit 1 : 1. Despre cauza stabilității remarcabile a anionilor din metanii sodați s-a vorbit mai înainte.

Reacții de metalare. Numai puține hidrocarburi au hidrogen destul de acid pentru a putea fi substituit direct cu metale alcaline. Printre acestea se numără: acetilenele, ciclopentadiena, indenul, fluorenul și trifenilmetanul:



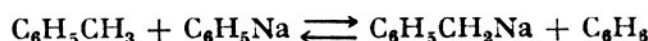
$$(C_6H_5)_3CH + K \longrightarrow (C_6H_5)_3CK + {}^1/_2 H_2$$

Un număr mare de hidrocarburi pot suferi reacția de *metalare* descrisă mai sus, adică un transfer de protoni între o hidrocarbură ca donor și carbanionul unui compus organo-metalic (de obicei organo-sodic sau organo-litic) ca acceptor. Primul exemplu observat este obținerea fenil-sodiului din benzen și etil-sodiu (P. Șorighin, 1908):



$$C_6H_6 + C_2H_5^- Na^+ \longrightarrow C_6H_5^- Na^+ + C_2H_6$$

Transferul de protoni are loc firește de la un acid mai tare la baza conjugată a unui acid mai slab (acidul tare deplasînd pe cel slab), pînă la stabilirea unui echilibru, de ex.:

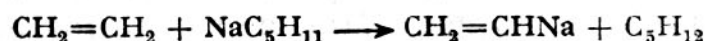


$$C_6H_5CH_3 + C_6H_5Na \rightleftarrows C_6H_5CH_2Na + C_6H_6$$

(Pentru a obține benzil-sodiu se tratează clorbenzen cu sodiu metalic pulverizat în toluen și se încălzește soluția la fierbere; randament 95—99%.)

Hidrocarburile se pot astfel orîndui într-o serie în care fiecare termen deslocuiește pe cel precedent din combinația sa cu sodiul, adică este un acid mai tare decît el (v. o asemenea serie, p. 212).

În reacții de metalare se folosesc, de obicei, izoamil-sodiul, fenil-litiul sau *n*-butil-litiul. La metalarea benzenului cu amil-sodiu se formează, pe lîngă fenil-monosodiu, menționat mai sus, și fenilen-disodiu (amestec de izomeri *meta* și *para*). Etena poate fi de asemenea metalată cu amil-sodiu:

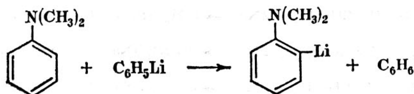


$$CH_2{=}CH_2 + NaC_5H_{11} \longrightarrow CH_2{=}CHNa + C_5H_{12}$$

Vinil-sodiul astfel obținut reacționează cu CO_2 dînd acid acrilic, $CH_2{=}CH{-}COOH$. Vinil-sodiul transferă metalul său încet benzenului și repede toluenului și fluorenului.

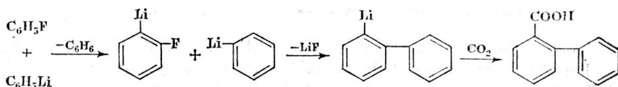
Nu numai hidrocarburile, dar și mulți alți compuși aromatici și heterociclici pot fi metalați, în special cu compuși organo-litici. Grupele atrăgă-

toare de electroni (cu efect $-I$), ca $N(CH_3)_2 < OCH_3 < F$, activează (acidifică) hidrogenul din poziţia *orto*:

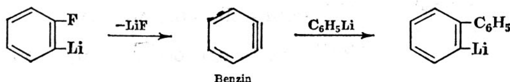


Toluenul nu reacţionează în modul acesta la nucleul aromatic (grupa CH_3 are un efect $+I$).

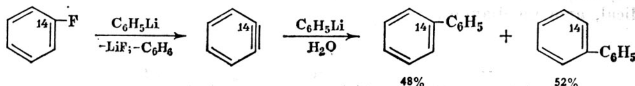
Fluorbenzenul se comportă în mod puţin diferit, dînd un compus litic al bifenilului (G. Wittig, 1940). Reacţia a fost formulată întîi:



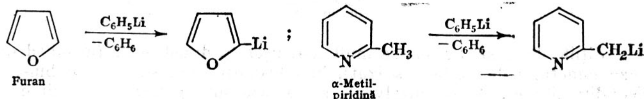
dar ea decurge printr-un intermediar neobişnuit, *dehidrobenzenul* sau *benzinu* (G. Wittig, 1942) (v. vol. II):



Apariţia dehidrobenzenului ca intermediar cu viaţă scurtă a fost dovedită prin marcare cu ^{14}C; se obţine bifenil marcat izotopic, în proporţie practic egală, în două poziţii vecine (J. D. Roberts, 1955):

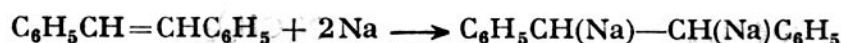


Mulţi compuşi heterociclici se metalează la fel ca cei aromatici:

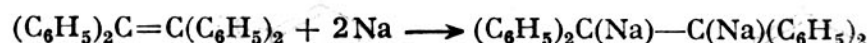


Adiţii de metale alcaline la dubla legătură. 1. *Adiţia la stilben şi tetrafeniletenă.* Alchenele simple nu adiţionează sodiu metalic; cele capabile să

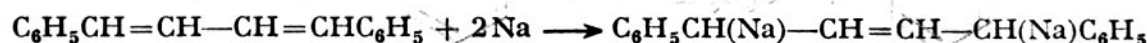
dea anioni fenilmetanici stabilizați prin conjugare reacționează însă cu pulbere de sodiu, în eter uscat (W. Schlenk, 1928):



$$C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + 2Na \longrightarrow C_6H_5CH(Na){-}CH(Na)C_6H_5$$



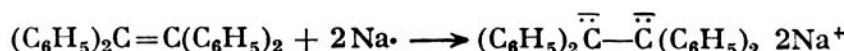
$$(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 + 2Na \longrightarrow (C_6H_5)_2C(Na){-}C(Na)(C_6H_5)_2$$



$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5 + 2Na \longrightarrow C_6H_5CH(Na){-}CH{=}CH{-}CH(Na)C_6H_5$$

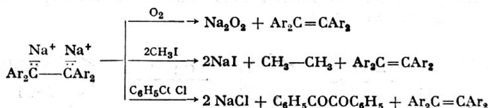
Ca și fenilalcanii sodați, compușii aceștia sînt colorați roșu pînă la violet și sînt solubili în eter, pe care nu îl descompun.

Reacția constă într-un transfer de electroni de la metal la hidrocarbură, așa că formularea corectă a compușilor sodați de acest tip este:



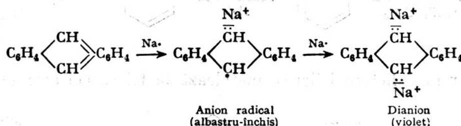
$$(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 + 2Na\cdot \longrightarrow (C_6H_5)_2\ddot{C}{-}\ddot{C}(C_6H_5)_2\ 2Na^+$$

Dianionul provenit din tetrafeniletenă cedează ușor doi electroni, transformînd molecula O_2 în ionul de peroxid, O_2^{2-}. Compușii halogenați ca CH_3I și C_6H_5COCl sînt transformați în radicali liberi, care se dimerizează ($Ar = C_6H_5$):



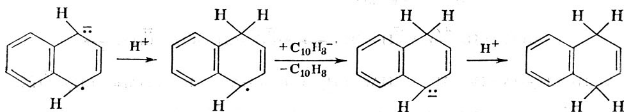
Cu apa și bioxidul de carbon, tetrafeniletena sodată reacționează însă normal, dînd tetrafeniletanul, respectiv acidul tetrafenilsuccinic.

2. *Adiții la hidrocarburi aromatice polinucleare*. Antracenul (în eter etilic) adiționează consecutiv doi atomi de sodiu; se formează întîi un anion-radical, apoi un dianion:

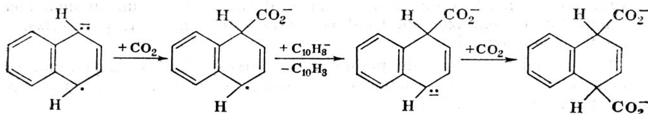


Adițiile de acest fel au loc mult mai ușor în dimetil-eter (incomod din cauza punctului de fierbere scăzut), în tetrahidrofuran și, cel mai bine, în glicol-dimetil-eter. Acești dizolvanți solvatează mai puternic cationii decît dietil-eterul (v. mai sus). În asemenea dizolvanți, naftalina, spre deosebire de antracen, formează numai un anion-radical. (În amoniac lichid se obține însă un dianion al naftalinei.)

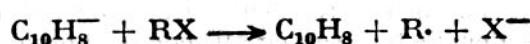
Anion-radicalul naftalinei (naftalina monosodată, $C_{10}H_8^-Na^+$) dă cu donori de protoni (apă, alcooli etc.) dihidronaftalină și naftalină:



În mod similar, anion-radicalul naftalinei dă cu bioxid de carbon acidul 1,4-naftalin-dicarboxilic (alături de izomerul 1,2):



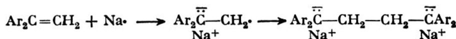
Soluțiile de naftalină sodată în glicol-dimetil-eter sînt colorate verde închis și conduc bine curentul electric. Ele sînt paramagnetice și foarte reactive, cedînd ușor electroni (au deci acțiune reducătoare). Cu compuși halogenați organici, chiar cu compuși fluorurați, naftalina sodată reacționează cantitativ, formînd ioni de halogen și radicali liberi (care se stabilizează reacționînd între ei sau cu dizolvantul) (E. Warhurst, 1955):



$$C_{10}H_8^- + RX \longrightarrow C_{10}H_8 + R\cdot + X^-$$

Se pot obține, în concentrație mică, chiar soluții ale benzenului, toluenului și xilenilor sodați, în glicol-dimetil-eter, dar acești compuși nu sînt stabili decît la —80°.

3. *Adiția dimerizantă a metalelor alcaline.* 1,1-Difeniletena adiționează, ca și naftalina, un singur electron, însă anion-radicalul, nefiind stabilizat prin conjugare, se dimerizează imediat dînd un dianion ($Ar = C_6H_5$) (W. Schlenk, 1928):



4. *Polimerizarea macromoleculară anionică.* Unul din primele procedee pentru obținerea cauciucului sintetic folosea drept catalizator sodiul metalic. Discuții duse în anii 1921—1930 nu au reușit să lămurească problema dacă prima treaptă a procesului comportă transferul unui electron, spre a da un anion-radical (W. Schlenk) sau a doi electroni spre a forma un dianion (K. Ziegler). Prima ipoteză s-a dovedit a corespunde adevărului.

Naftalina sodată transferă stirenului un electron, transformîndu-l într-un anion-radical, care se dimerizează repede. Totodată culoarea verde a naftalin-

sodiului virează în culoarea roşie a dianionului. Dianionul format adiţionează molecule de stiren, la ambele margini, dînd un dianion macromolecular (M. Szwarc, 1956) ($Ar = C_6H_5$):

Cînd tot stirenul este consumat, starea de dianion nu încetează de a exista (căci nu pot avea loc reacţii de întrerupere, ca la polimerizarea radicalică). Bloc-polimerul format rămîne roşu (în absenţa aerului) şi este de fapt un „polimer viu". Dacă se adaugă stiren, polimerizarea reîncepe la ambele margini ale catenei macromoleculare; la fel dacă se adaugă un alt monomer polimerizabil, de ex. izopren. Cînd şi acesta este consumat, polimerizarea poate fi reluată cu stiren etc.

Un procedeu modern de polimerizare stereospecifică a izoprenului cu litiu metalic, dînd un *cis*-cauciuc mult asemănător cauciucului natural, are poate un mecanism similar.

5. *Adiţia compuşilor organo-litici şi organo-sodici la alchene.* Numeroşi compuşi ai litiului, sodiului, potasiului şi chiar ai magneziului (îndeosebi ai alchililor secundari şi terţiari, mai reactivi) au fost propuşi drept catalizatori de polimerizare ai alchenelor. În prima etapă ei se adiţionează la legătura dublă alchenică, dînd produşi de adiţie care uneori pot fi izolaţi, de ex.:

În cazul de faţă reacţia se opreşte în acest stadiu, pentru că anionul primar care a luat naştere, fiind mai stabil decît anionii secundari şi terţiari, nu adiţionează o nouă moleculă de etenă (P. D. Bartlett, 1953). Cu alte alchene însă sau cu alţi compuşi organo-metalici, adiţia de alchene se continuă pînă la formarea de polimeri cu grade de polimerizare mijlocii, uneori chiar pînă la polimeri macromoleculari. Butil-litiul iniţiază polimerizarea stereospecifică a butadienei şi a izoprenului ducînd la *cis*-cauciuc (A. V. Tobolsky, 1957). Mecanismul acestor catalize este pur anionic, fiind diferit de al reacţiilor cu promotori de alchili-aluminiu sau amil-sodiu şi tetraclorură de titan (p. 277).

Un amestec de izoamil-sodiu (obţinut din clorură de izoamil şi pulbere de sodiu în benzină) cu eter izopropilic este un bun promotor pentru polimerizarea butadienei şi izoprenului („catalizator alfin"). Componenta activă este alil-sodiul care se formează, alături de izopropoxidul de sodiu, prin descompunerea eterului (A. A. Morton, 1947).

3. COMPUŞI ORGANO-MAGNEZIENI

Compuşii organici ai magneziului se împart în: *compuşi organo-magnezieni micşti* sau *reactivi Grignard*, RMgX (X = Cl, Br, I, nu însă F) şi *compuşi dialchil-* sau *diaril-magnezieni*, R_2Mg. Primii, mult mai importanţi, se obţin uşor prin dizolvarea magneziului metalic în soluţia compusului halogenat, RX, în eter etilic anhidru (iar în cazul compuşilor halogenaţi mai puţin reactivi în tetrahidrofuran; v. mai sus). Pentru sinteze se utilizează direct aceste

soluţii; dacă se lucrează repede, nu este necesară excluderea aerului, deşi compuşii magnezieni reacţionează cu oxigenul.

Dialchil- şi *diaril-magnezienii* se obţin din compuşii mercurici, R_2Hg, prin încălzire cu magneziu metalic, sau din reactivi Grignard, în modul arătat mai departe. Proprietăţile fizice indică caracter predominant ionic. Compuşii aceştia se prezintă sub formă de pulberi albe, foarte reactive (autoinflamabile la aer), solubile în eteri, insolubile în hidrocarburi. *Dimetil-magneziul* sublimează greu, pe la 240°; *dietil-magneziul* se descompune, la 175—200°, în hidrură de magneziu, MgH_2, şi etenă.

Structura reactivilor Grignard. În soluţie eterică, compuşii RMgX sînt asociaţi. Măsurătorile ebuliometrice indică un grad de asociere de aproximativ doi $(RMgX)_2$ (Terentiev, 1926). Asocierea trebuie să fie însă slabă, căci în tetrahidrofuran, un dizolvant cu putere de solvatare, deci de separare a ionilor, mai mare, reactivul Grignard este neasociat (Ashby, Becker, 1963).

Prin evaporarea soluţiilor eterice, în absenţa aerului şi a umezelii, se obţin cristale cu formula generală $RMgX \cdot 2\,(C_2H_5)_2O$ (Celinţev, 1929). Cele două molecule de eter sînt legate puternic, neputînd fi îndepărtate decît la temperatură ridicată şi presiune joasă. Eliminarea eterului distruge cristalul.

Structura cristalină a dieteratului bromurii de fenil-magneziu a fost determinată prin metoda difracţiei razelor X (Rundle, 1963). În cristalul acestui compus, un atom Mg este înconjurat tetraedric de Br, C_6H_5 şi de cei doi atomi O ai moleculelor de eter (distanţa MgC fiind 2,2 Å, MgBr 2,4 Å şi MgO 2,0 Å). Aceste rezultate confirmă deci formula clasică $RMgBr \cdot 2OEt_2$, pentru compuşii Grignard în stare solidă.

Se pune întrebarea ce structură au reactivii Grignard în soluţie. Discuţiile în jurul acestei probleme pornesc de la observaţia că dioxanul precipită din soluţiile eterice obişnuite ale reactivilor Grignard numai halogenură de magneziu, MgX_2, în timp ce în soluţie rămîne dialchil-magneziul, MgR_2, care poate fi izolat prin evaporare (Schlenk, 1929). S-a conchis de aici că în soluţie se stabileşte echilibrul:

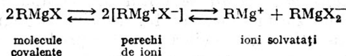
$$2RMgX \rightleftarrows R_2Mg + MgX_2$$

Existenţa unui asemenea echilibru a fost contestată pe baza faptului că dizolvînd în eter cantităţi echimoleculare de $(C_2H_5)_2Mg$ şi $^{28}MgBr_2$, şi precipitînd apoi bromura de magneziu cu dioxan, toată radioactivitatea se regăseşte în precipitat (Dessy, 1958). Din această experienţă s-a tras concluzia că nu are loc un transfer de alchil R de la un atom de magneziu la altul şi că structura compuşilor Grignard este $R_2Mg \cdot MgX_2 \cdot 4Et_2O$.

Faptele experimentale concordă însă mai bine cu următoarea interpretare: *a.* specia predominantă din soluţie este RMgX (adică echilibrul formulat mai sus este mult deplasat spre stînga); *b.* echilibrul se stabileşte încet (R se transferă cu viteză mică de la un atom de magneziu la altul). Într-adevăr, dacă se cristalizează fracţionat reactivul Grignard C_2H_5MgCl din tetrahidrofuran, se separă cantitativ Et_2Mg şi $EtMg_2Cl_3$ (ultima provenită din $MgCl_2 + EtMgCl$). Deci, în soluţiile Grignard, *are loc un transfer* de alchil (Ashby şi Becker, 1963; susţinut şi de date mai noi, T. Holm, 1966). Sînt şi alte indicii că echilibrul se deplasează spre dreapta *încet*, în cursul precipitării cu dioxan: dacă precipitarea cu dioxan, a reactivului Grignard C_2H_5MgBr, are loc repede, soluţia conţine numai 55—60% $MgEt_2$; dacă precipitarea se efectuează în curs de trei zile, soluţia conţine 93—97% din $MgEt_2$ prezent (Kullman, 1950). În sfîrşit s-a stabilit că reactivii Grignard RMgX (R = C_2H_5, n-C_3H_7 şi i-C_3H_7; X = Cl, Br, I) se comportă *chimic diferit* de compuşii dialchil-magnezieni, R_2Mg, corespunzători (R şi X fiind aceiaşi) (H. S. Mosher, 1962). Structura clasică RMgX este deci bine fundată experimental şi în cazul soluţiilor.

În legătură cu caracterul ionic sau covalent al legăturii CMg este semnificativ faptul că soluţiile eterice ale compuşilor organo-magnezieni micşti conduc curentul electric. La trecerea unui faraday se depune un echivalent de Mg la catod şi se transportă un mol de MgX_2 la anod. La anod se pun în libertate radicali liberi alchil sau aril, care se transformă în produşii lor normali de stabilizare (de ex. din $C_2H_5\cdot$ rezultă C_2H_4, C_2H_6 şi C_4H_{10}). Dacă se utilizează anozi de zinc sau de plumb, aceştia reacţionează cu radicalii liberi, dînd ZnR_2 sau PbR_4 (Evans, 1934).

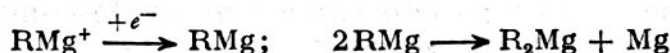
Rezultă din aceste fapte că soluțiile compușilor organo-magnezieni micști sînt ionizate, dar nu în mod simplu. Pornind de la premisa plauzibilă că legătura MgX este mai ionizabilă decît legătura MgR, este posibil ca în soluție să se stabilească un echilibru ionic de tipul următor:



$$2RMgX \rightleftharpoons 2[RMg^+X^-] \rightleftharpoons RMg^+ + RMgX_2^-$$

molecule covalente — perechi de ioni — ioni solvatați

În acest caz, în concordanță cu experiența, procesul la catod va fi:



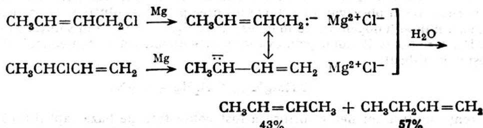
$$RMg^+ \xrightarrow{+e^-} RMg; \qquad 2RMg \longrightarrow R_2Mg + Mg$$

iar la anod:

$$RMgX_2^- \xrightarrow{-e^-} R\cdot + MgX_2$$

Legătura MgC este mai ionică decît legătura LiC, căci compușii Grignard preparați din halogenuri de alchil optic active sînt inactivi. Fixarea puternică a două molecule de eter pledează pentru prezența unei sarcini ionice la magneziu (compușii covalenți ca ZnR_2 sau PbR_4 nu sînt solvatați în soluție eterică). Dacă admitem că un reactiv Grignard este compus din ioni RMg^+X^-, mai sînt necesare tocmai două molecule de eter, R_2O:, pentru a realiza un octet de electroni în jurul magneziului. Din cauza constantei dielectrice mici a mediului, ionii rămîn în marea lor majoritate alipiți, sub formă de perechi de ioni, solvatați la magneziu.

Dacă este discutabil caracterul ionic al legăturii MgC în cazul alchililor și arililor simpli, orice îndoială dispare la magnezienii alilici. Următoarele două cloruri de alil izomere dau desigur magnezieni identici, căci prin descompunerea cu apă se obține din ambii același amestec de butene:



$$CH_3CH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{Mg} CH_3CH{=}CHCH_2{:}^- \; Mg^{2+}Cl^-$$

$$CH_3CHClCH{=}CH_2 \xrightarrow{Mg} CH_3\overline{C}H{-}CH{=}CH_2 \; Mg^{2+}Cl^-$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3CH{=}CHCH_3 \; (43\%) + CH_3CH_2CH{=}CH_2 \; (57\%)$$

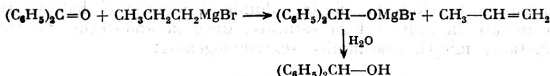
Spectrele de rezonanță magnetică nucleară ale soluțiilor de magnezieni obținuți din cele două cloruri de butenil de mai sus sînt identice, ceea ce indică o rapidă transformare reciprocă (J. D. Roberts).

Proprietăți chimice. Datorită ușurinței cu care se obțin și a reactivității lor moderate, compușii organo-magnezieni sînt, dintre toți compușii organo-metalici, cei mai utilizați în sinteze. Sînt cunoscute reacțiile compușilor organo-magnezieni cu donori de protoni, care duc la hidrocarburi (v. mai sus) și cu halogenurile celor mai variate elemente, prin care se leagă resturi organice de atomii acestor elemente (p. 637). Compușii organo-magnezieni nu reacționează cu compușii halogenați organici, cu excepția halogenurilor de alil și benzil (p. 329) și cu α-halogeno-eterii, care conțin halogen foarte reactiv.

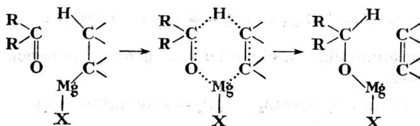
Importante sînt, de asemenea, reacțiile de adiție ale compușilor organo-magnezieni la aldehide, cetone, esteri, epoxizi, nitrili, bioxid de carbon etc. prin care se obțin alcooli (p. 445, 518), cetone și acizi carboxilici.

Anomalii în reacțiile compușilor organo-magnezieni cu aldehidele și cetonele. În afară de adiția normală, ducînd (după descompunere cu apă) la alcooli, se produc adesea două reacții secundare, putînd lua locul reacției principale: *reduceri* și *enolizări*.

O reducere are loc de ex. în reacţia dintre benzofenonă şi bromură de *n*-propil-magneziu:

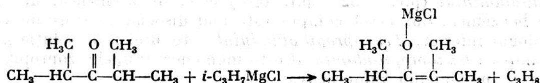


Reducerea este favorizată atunci cînd hidrogenul din poziţia β în compusul organo-magnezian este secundar şi, mai mult, cînd este terţiar. În reacţia benzofenonei cu diferiţi compuşi RMgX, reducerea are loc în proporţie de 2% cînd R este C_2H_5, de 13% cînd R este *i*-C_3H_7, de 58% cînd R este *n*-C_3H_7 sau *n*-C_4H_9, de 91% cînd este $(CH_3)_2CH—CH_2$ şi de 94% cînd R este ciclopentil (M. S. Kharasch, 1936). În cursul reacţiei are loc transferul unui ion de hidrură din poziţia β a compusului magnezian la cetonă, printr-o stare de tranziţie ciclică (F. C. Whitmore, 1950):

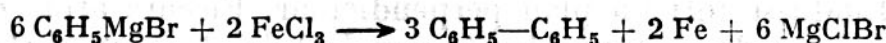


Compuşii organo-litici nu reduc cetonele în modul acesta.

Enolizarea se produce în cetonele împiedicate steric sau atunci cînd radicalul R din magnezian este voluminos; cu diizopropil-cetonă şi clorură de izopropil-magneziu are loc 30% enolizare, 70% reducere şi 0% adiţie (H. S. Mosher, 1962):



Descompuneri catalizate de halogenuri de Fe, Co, Ni. Bromura de fenil-magneziu dă, în soluţie eterică, cu clorură ferică anhidră, bifenil şi fer metalic (G. Champetier, 1930):



$$6\,C_6H_5MgBr + 2\,FeCl_3 \longrightarrow 3\,C_6H_5—C_6H_5 + 2\,Fe + 6\,MgClBr$$

Mai reactivă este clorura cobaltoasă care dă, cu bromura de etil-magneziu, pe lîngă cobalt metalic piroforic, produşii de stabilizare ai radicalului etil (etan, etenă, butan) (M. S. Kharasch, 1941):

$$C_2H_5MgBr + CoCl_2 \longrightarrow MgClBr + C_2H_5CoCl$$

$$C_2H_5CoCl \longrightarrow C_2H_5\cdot + [CoCl] \longrightarrow {}^1/_2Co + {}^1/_2CoCl_2$$

4. COMPUŞI ORGANICI AI ALUMINIULUI

Reacţia foarte exotermă dintre aluminiul metalic şi halogenurile de alchil, dizolvate în hidrocarburi saturate, duce la amestecuri de compuşi organo-metalici micşti, aşa-numite sescvihalogenuri:

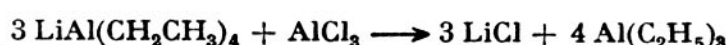
$$2\,Al + 3\,C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_5AlCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl$$

Compuşii aceştia sînt, la temperatura camerei, lichide foarte sensibile la aer. Reducerea prin încălzire cu sodiu sau magneziu duce la trialchil-aluminiu (A. V. Grosse, 1940):

$$C_2H_5AlCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl + 3\,Na \longrightarrow (C_2H_5)_3Al + Al + 3\,NaCl$$

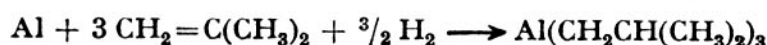
Se mai obţin compuşi organo-aluminici din etenă şi hidrură de litiu-aluminiu:

$$4\,CH_2{=}CH_2 + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(CH_2CH_3)_4$$



$$3\,LiAl(CH_2CH_3)_4 + AlCl_3 \longrightarrow 3\,LiCl + 4\,Al(C_2H_5)_3$$

şi prin încălzirea aluminiului metalic cu o alchenă şi hidrogen, sub presiune (K. Ziegler, 1957):



$$Al + 3\,CH_2{=}C(CH_3)_2 + {}^3/_2\,H_2 \longrightarrow Al(CH_2CH(CH_3)_2)_3$$

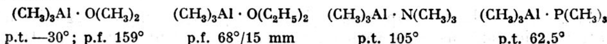
Trimetil-aluminiul (p.t. 15°; p.f. 125°) este un lichid, incolor şi mobil la temperatura camerei, autoinflamabil în contact cu aerul, ca şi ceilalţi derivaţi organici ai aluminiului (inclusiv sescvihalogenurile). Greutatea moleculară măsurată crioscopic în benzen corespunde unui dimer, $(CH_3)_6Al_2$. În stare de vapori, între 100—160°, se stabileşte un echilibru monomer-dimer. Căldura de disociere a dimerului este 20,2 kcal/mol.

Trietil-aluminiul (p.t. —52°; p.f. 186°) este, de asemenea, un dimer în soluţie benzenică, dar acest compus este mai disociat în stare de vapori decît omologul inferior. *Tri-n-propil-aluminiul* este dimer în soluţie benzenică, în timp ce *triizopropil-aluminiul* este monomer, grupele izopropil, prea voluminoase, împiedicînd dimerizarea.

Structura moleculară a dimerului trimetil-aluminiului a fost stabilită prin analiză cristalografică cu raze X (E. R. Rundle, 1953). Atomii de aluminiu sînt uniţi prin două grupe metil situate în acelaşi plan cu ei, celelalte patru grupe metil aflîndu-se într-un plan perpendicular. Fiecare atom de aluminiu este astfel înconjurat de un tetraedru (neregulat) de atomi de carbon (fig. 65). Prin această structură (întîlnită şi la hidrurile de bor) se suplineşte în parte deficitul de electroni de la atomii de metal. Cei doi electroni ai grupei CH_3 unesc această grupă de cei doi atomi de aluminiu. În modul acesta ia naştere un orbital molecular care leagă trei atomi, dar este ocupat numai de doi electroni (fig. 66).

Legătura AlC are un caracter mai covalent decît MgC şi LiC.

Din cauza deficienţei de electroni de la metal, compuşii organici ai aluminiului formează complecşi stabili cu donori de electroni ca eterii, aminele şi fosfinele:



$(CH_3)_3Al \cdot O(CH_3)_2$	$(CH_3)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$	$(CH_3)_3Al \cdot N(CH_3)_3$	$(CH_3)_3Al \cdot P(CH_3)_3$
p.t. —30°; p.f. 159°	p.f. 68°/15 mm	p.t. 105°	p.t. 62,5°

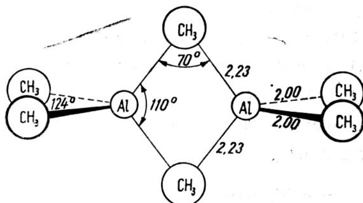


Fig. 65. Structura moleculară a dimerului trimetil-aluminiului.

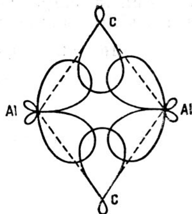


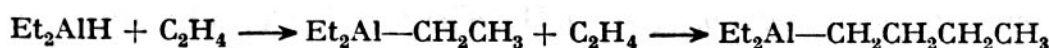
Fig. 66. Orbitali atomici în puntea dimerului trimetil-aluminiului.

Trimetil- şi trietil-aluminiul adiţionează, la 100—120°, etenă, sub presiune, probabil printr-un mecanism anionic („reacţie de creştere"), dînd, după descompunere cu donori de protoni, un amestec de alcani cu greutatea moleculară cca. 5000, o ceară dură:

$$Et_2Al{-}CH_2CH_3 + C_2H_4 \longrightarrow Et_2Al{-}CH_2CH_2CH_2CH_3 + C_2H_4 \longrightarrow Et_2Al{-}(CH_2)_5{-}CH_3 \text{ etc.}$$

La 200 at şi 200° (sau la 100° în prezenţă de urme de nichel) reacţia ia un curs diferit, obţinîndu-se butenă-1 cu randament mare (K. Ziegler, 1952):

$$Et_2Al{-}CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow Et_2AlH + CH_2{=}CH{-}CH_2CH_3$$



$$Et_2AlH + C_2H_4 \longrightarrow Et_2Al{-}CH_2CH_3 + C_2H_4 \longrightarrow Et_2Al{-}CH_2CH_2CH_2CH_3$$

Compuşii organici ai aluminiului prezintă importanţă prin aceea că formează, împreună cu compuşi ca $TiCl_4$, $TiCl_3$, VCl_4, $VCl_2(OC_2H_5)_2$ etc. promotori pentru polimerizarea etenei, propenei şi altor α-alchene, la presiune joasă (Ziegler, Natta, v. p. 276).

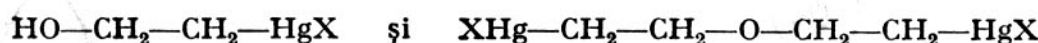
5. COMPUŞI ORGANICI AI MERCURULUI

Metode de preparare. 1. Compuşii dialchilici şi diarilici simpli ai mercurului se obţin din halogenuri de alchil şi amalgam de sodiu sau din compuşi organo-magnezieni şi clorură mercurică. Ultima dintre aceste reacţii este metoda preparativă cea mai comodă:

$$RMgX + HgCl_2 \longrightarrow RHgCl + MgXCl; \qquad RMgX + RHgCl \longrightarrow R_2Hg + MgXCl$$

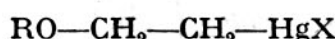
Compuşii aril-mercurici se obţin şi din diazo-derivaţi aromatici (v. p. 602). În afară de aceste metode este caracteristică pentru aceşti compuşi *mercurarea directă*, atît prin adiţie cît şi prin substituţie.

2. Etena, alchenele superioare şi numeroşi alţi compuşi organici nesaturaţi reacţionează uşor cu săruri mercurice, cum sînt clorura, azotatul şi acetatul. În soluţie apoasă se adiţionează grupele HO şi HgX ($X = Cl, ONO_2$ sau $OOCCH_3$), obţinîndu-se compuşi de tipul:



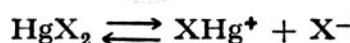
$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}HgX \quad \text{şi} \quad XHg{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}HgX$$

În soluţie alcoolică se formează, în mod similar, eteri mercuraţi:

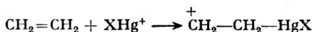


$$RO{-}CH_2{-}CH_2{-}HgX$$

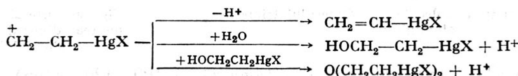
În aceste reacţii, mercurul se comportă ca un reactant electrofil:



$$HgX_2 \rightleftarrows XHg^+ + X^-$$

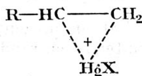


$$CH_2{=}CH_2 + XHg^+ \longrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH_2{-}HgX$$



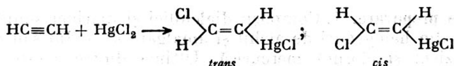
$$\overset{+}{C}H_2{-}CH_2{-}HgX \begin{cases} \xrightarrow{-H^+} CH_2{=}CH{-}HgX \\ \xrightarrow{+H_2O} HOCH_2{-}CH_2{-}HgX + H^+ \\ \xrightarrow{+HOCH_2CH_2HgX} O(CH_2CH_2HgX)_2 + H^+ \end{cases}$$

La omologii etenei, atomul de mercur se leagă întotdeauna la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen; este deci respectată regula lui Markovnikov. Cationul, formulat mai sus în formă deschisă, are probabil structura unui ion cu punte:



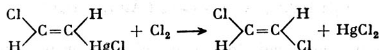
Sărurile de metoxietil-mercur, $CH_3OCH_2CH_2HgX$, obţinute din etenă, oxid de mercur şi un acid mineral, în soluţie de metanol (Kharasch) sînt fungicide de mare eficacitate, servind pentru combaterea mălurii grîului, prin tratarea seminţei. Compusul acesta se utilizează sub formă de fosfat, silicat sau acetilură.

3. Acetilena adiţionează clorura mercurică, în soluţie de acid clorhidric concentrat, dînd *trans*-clor-clormercur-etena (p.t. 124°). Din acetilenă şi vapori de clorură mercurică se formează izomerul *cis* (p.t. 79°) al aceluiaşi aduct (Nesmeianov şi Friedlina, 1940):

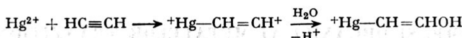


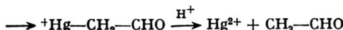
Trataţi cu agenţi care complexează cu mercurul, ca ionii de cianură şi de iod, compuşii aceştia regenerează acetilena. Restul de clormercur poate

fi deslocuit prin reactanţi electrofili, fiecare izomer păstrîndu-şi configuraţia sterică, de ex. în cazul izomerului *trans*:



Sinteza acetaldehidei din acetilenă şi o soluţie apoasă sulfurică de sulfat mercuric (p. 287) decurge, cu mare probabilitate, prin următoarele stadii:





4. *Mercurarea nucleului aromatic.* Încălzit cu săruri de mercur, deosebit de uşor cu acetat de mercur în soluţie de acid acetic, benzenul trece în ***acetat de mercur-benzen.*** Reacţia este mult accelerată de urme de acid tare ($HClO_4$):

La fel reacţionează toluenul şi ceilalţi omologi ai benzenului, precum şi alţi compuşi aromatici, cum sînt nitrobenzenul, fenolii etc. Acetatul de mercur-benzen tratat cu o soluţie saturată de clorură de sodiu trece în ***clorură de mercur-benzen***, C_6H_5HgCl.

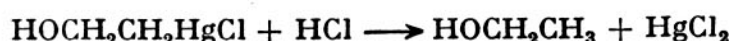
Mecanismul de reacţie este ionic cînd se lucrează cu o sare de mercur ionizată, într-un acid mineral tare, şi radicalic, cînd compusul mercuric nu este ionizat. Astfel, la mercurarea nitrobenzenului, în condiţii ionice, predomină în produsul de reacţie izomerul *meta*; în condiţii homolitice, cei trei izomeri se obţin în proporţii corespunzînd aproape unei repartiţii statistice (Westheimer):

Reactant:	*Condiţii*:	*orto-para*	*meta*
$Hg(ClO_4)_2$	în $HClO_4$ de 60% (23°)	11%	89%
$Hg(OOCCH_3)_2$	în $C_6H_5NO_2$ exces (150°)	57%	43%

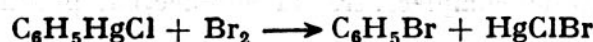
Repartiţia statistică ar duce la un amestec de izomeri *orto* : *meta* : *para*, 40:40:20.

Proprietăţi. Compuşii organici ai mercurului, R_2Hg, au caracterul unor substanţe stabile neionice, după cum s-a arătat înainte. De asemenea, foarte stabili sînt compuşii micşti, RHgX.

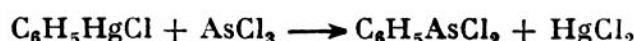
Deşi se obţin atît de uşor, compuşii organici ai mercurului au relativ puţine utilizări în sinteze, din cauza reactivităţii lor reduse. Aceşti compuşi sînt stabili faţă de apă, fiind descompuşi numai de acizii tari, de ex.:



Compuşii organo-mercurici nu reacţionează cu cetonele şi reacţionează numai foarte greu cu clorurile acide. Reacţionează însă uşor cu halogenii, de ex.:



şi cu unele halogenuri anorganice:



$$C_6H_5HgCl + AsCl_3 \longrightarrow C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2$$

Compuşii organo-mercurici, în special alchil-mercurii volatili, ca de ex. $(CH_3)_2Hg$ etc., sînt excepţional de toxici.

6. COMPUŞI ORGANICI AI METALELOR TRANZIŢIONALE

Se disting două clase de compuşi organici ai metalelor tranziţionale, deosebite prin modul de legare al metalului: *a.* compuşi prin legături obişnuite (legături σ) între metal şi restul organic; *b.* compuşi prin legături între metal şi electronii π ai alchenelor sau arenelor. La formarea celor din urmă iau parte şi orbitali *d* ai metalului.

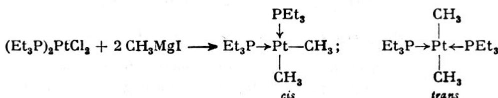
Zincul, cadmiul şi mercurul, avînd orbitalii *d* complet ocupaţi cu electroni, nu dau combinaţii din categoria a doua; combinaţiile normale, deosebit de stabile, ale acestor elemente, au fost tratate împreună cu combinaţiile metalelor din grupele principale.

Combinaţii prin legături σ. Combinaţiile din această clasă sînt, în general, nestabile şi din această cauză sînt greu de obţinut în stare pură. Importanţa lor practică este redusă. Se menţionează numai cîteva exemple.

Tetrametil-titanul, $(CH_3)_4Ti$, a fost obţinut în soluţie eterică din CH_3Li şi $TiCl_4$, la —80°. Poate fi distilat în vid la —10°, dar se descompune la temperatura camerei. Reacţionează cu apa dînd metan şi cu cetonele dînd alcooli terţiari, nu reacţionează cu CO_2 la —50°. Substanţa a fost studiată mai ales pentru rolul pe care se presupune că îl joacă compuşii organo-titanici în procedeul de polimerizare a etenei la presiune joasă. În acelaşi scop a fost preparat şi CH_3TiCl_3, la fel de nestabil. Ambele aceste substanţe catalizează polimerizarea etenei (v. şi p. 277).

Dimetil-manganul, $(CH_3)_2Mn$, obţinut din MnI_2 şi CH_3Li în eter, este o pulbere galbenă, care explodează la lovire sau frecare şi se descompune peste 80°. Este probabil un polimer $((CH_3)_2Mn)_x$, cu grad de polimerizare mic, dar formează cu CH_3Li un complex, $[(CH_3)_3Mn]Li$, solubil în eter.

Platina formează numeroşi compuşi cu legături σ Pt-alchil sau Pt-aril, în care aceste legături sînt stabilizate prin complexare cu liganzi donori de electroni. Complecşii de Pt(II) au structură plan-pătratică. Pornind de la clorura de Pt(II) se obţin, cu trietil-fosfină, două dicloruri izomere *cis-trans*. Fiecare din ele reacţionează cu iodură de metil-magneziu în eter dînd *cis*-, respectiv *trans*-bis-(trietilfosfin)-dimetil-platină:

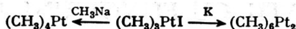


Prin adiţie de Cl_2 aceşti doi complecşi trec în complecşi ai platinei(IV), cu structură octaedrică.

Prin tratare cu iodură de metil-magneziu, clorura de platină(IV) dă *trimetil-iod-platină (IV)*:

$$3\,CH_3MgI + PtCl_4 \longrightarrow (CH_3)_3PtI + MgI_2 + 2\,MgCl_2$$

Atomul de iod din acest compus poate fi uşor înlocuit cu clor, sulfat, azotat sau hidroxil. Prin tratare cu metil-sodiu se obţine *tetrametil-platina*, iar potasiul metalic, în benzen la fierbere, duce la *hexametil-diplatină*:

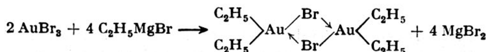


$$(CH_3)_4Pt \xleftarrow{CH_3Na} (CH_3)_3PtI \xrightarrow{K} (CH_3)_6Pt_2$$

Analiza cristalografică cu raze X a arătat că trimetil-clor-platina este un *tetramer*, în care atomii Pt sînt uniţi prin punţi Cl, la fel ca în Al_2Cl_6. De asemenea, tetrametil-platina este un tetramer, cu atomii Pt legaţi prin punţi CH_3, similare celor din $(CH_3)_6Al_2$.

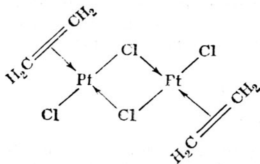
Metil-cuprul, CH_3Cu, se obţine sub formă de solid galben, din CH_3Li şi iodură cuproasă, la —15°. Se descompune, în eter la 35°, în cupru metalic, metan şi etan (intermediar $CH_3\cdot$). *Fenil-cuprul*, C_6H_5Cu, obţinut în mod similar, este mai stabil, descompunîndu-se la 80°, în cupru şi bifenil.

Se cunosc mai mulţi *compuşi alchilici ai aurului*, toţi derivînd de la Au(III) complexat. Un reprezentant caracteristic al acestei clase este *dietil-brom-aurul*:

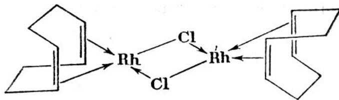


Complecşi π ai metalelor tranziţionale cu alchenele. Deşi unii reprezentanţi ai acestei clase sînt cunoscuţi de mult (v. sarea lui Zeise, p. 253), studiul lor sistematic a fost întreprins abia după descoperirea *ferocenului* şi a compuşilor înrudiţi, remarcabili prin structura lor bipiramidală şi proprietăţi neobişnuite (p. 318).

În complecşii de acest tip, dubla legătură a alchenei ocupă o poziţie de coordinare a metalului, după cum se vede din următoarele exemple în care atomii de platină şi rodiu sînt uniţi şi prin punţi de clor:

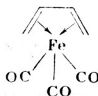


Complexul etenei cu clorură de platină (sarea lui Zeise)

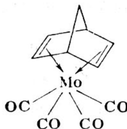


Complexul cicloocta-1,5-dienei cu clorură de rodiu

Se cunosc de asemenea, în mare număr, complecşi ai alchenelor cu carbonili metalici, în care fiecare dublă legătură deplasează o grupă CO de la metal:



Complex de butadienă cu carbonil de fer



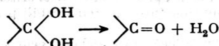
Complex de norbornadienă cu carbonil de molibden

PARTEA III

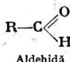
COMBINAȚII CU FUNCȚIUNI BI-, TRI- ȘI TETRAVALENTE

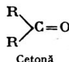
I. COMBINAȚII CARBONILICE (ALDEHIDE ȘI CETONE)

Două grupe hidroxil, legate de același atom de carbon, formează o structură nestabilă[1]. Moleculele cu o asemenea structură au tendința de a elimina apă și a da naștere unei grupe funcționale bivalente, *grupa carbonil*:



Combinațiile conținînd grupe carbonil se împart în *aldehide* (de la *al*cohol *dehid*rogenatus), cu această grupă legată de un radical organic și de un atom de hidrogen, și în *cetone* (numite după cel mai simplu reprezentant al seriei, acetona), în care grupa carbonil este legată de doi radicali organici:

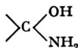
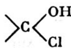
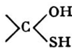
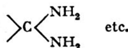

Aldehidă


Cetonă

Numele aldehidelor se formează prin adăugarea sufixului *al*, la numele hidrocarburii care alcătuiește scheletul moleculei. Numele cetonelor se formează, în mod asemănător, prin adăugarea sufixului *on*. Cetonele se denumesc și după cei doi radicali ai moleculei, de ex. etil-fenil-cetonă pentru $C_2H_5-CO-C_6H_5$.

---

[1] Nestabile sînt și structurile cu alte grupe funcționale monovalente, legate cîte două de același atom de carbon, de ex.:

    etc.

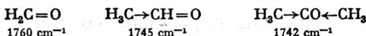
Prin eliminare de apă, acid clorhidric sau amoniac, se formează, din ele, grupele C=O, C=S și C=NH.

Numai combinațiile cu doi atomi de halogen, legați de același atom de carbon, sînt stabile. Acestea au fost tratate împreună cu funcțiunile monovalente.

Structura grupei carbonil. După cum s-a arătat înainte (p. 52 și 198), comportarea chimică a compușilor carbonilici dovedește o deplasare de electroni, în sensul formulei II:

Existența unei asemenea deplasări de electroni reiese și din momentul electric al legăturii C=O, care este, în medie, 2,8 D (2,69 la acetaldehidă, 2,97 la acetonă, 2,77 la metil-etil-cetonă, 2,96 la ciclopentanonă), în timp ce momentul electric al legăturii C—O simple, în eteri, este de numai 1,3 D. Dacă admitem că legătura σ C—O din grupa carbonil are același moment electric ca legătura C—O din eteri (ceea ce nu poate fi decît aproximativ exact, fiindcă legătura C=O are o lungime de 1,21 Å, față de legătura C—O din alcooli de 1,43 Å), rezultă că legătura de electroni π ai grupei carbonil are un moment de cca. 1,5 D. Dacă deplasarea electromeră ar fi totală (formula II), momentul electric al acestei legături ar trebui să fie: $4{,}8 \cdot 10^{-10} \times 1{,}43 \cdot 10^{-8} = 6{,}8 \cdot 10^{-18}$ u.e.s.$\times$cm (v. p. 102). Acest calcul, deși aproximativ, arată că deplasarea reală a electronilor π în legătura CO este de numai $1{,}5 : 6{,}8 = 0{,}22$ din deplasarea totală pînă la limită a electronilor π.

Deplasarea mai mult sau mai puțin avansată a electronilor π, în sensul indicat prin formula II, se manifestă clar în *spectrele în infraroșu.* Spectrul compușilor carbonilici prezintă o bandă caracteristică în regiunea 1650—1800 cm^{-1}, datorită unei vibrații de valență a legăturii C=O. Această *bandă carbonilică* servește pentru identificarea compușilor carbonilici (v. p. 99). La formaldehidă, banda carbonilică este situată la 1760 cm^{-1}; prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupe metil, banda carbonilică este deplasată spre frecvențe mai mici (măsurători în fază gazoasă):



$H_2C{=}O$ (1760 cm^{-1}) $H_3C{\rightarrow}CH{=}O$ (1745 cm^{-1}) $H_3C{\rightarrow}CO{\leftarrow}CH_3$ (1742 cm^{-1})

Grupele metil, respingătoare de electroni, favorizează deplasările de electroni în sensul formulei II. Atomii de halogen, atrăgători de electroni, produc efectul invers, după cum reiese din următoarele date:

$Cl_3C{\leftarrow}CH{=}O$ (1778 cm^{-1}) $F_3C{\leftarrow}CH{=}O$ (1784 cm^{-1})

Clasificare. Vom împărți compușii carbonilici, spre a ușura descrierea lor, în trei clase: 1. *Compuși monocarbonilici saturați*, cuprinzînd aldehidele și cetonele cu o singură grupă carbonil, legată de catene de carbon saturate sau aromatice, cele din urmă avînd un caracter chimic practic saturat. 2. *Compuși dicarbonilici* și *policarbonilici*, cuprinzînd substanțele cu două sau mai multe grupe carbonil în moleculă. 3. *Compuși carbonilici nesaturați*, ale căror molecule conțin, alături de una sau mai multe grupe carbonil, și duble legături C=C, capabile de adiție.

1. COMBINAȚII MONOCARBONILICE SATURATE (ALDEHIDE ȘI CETONE SATURATE)

Metode de preparare. 1. *Oxidarea directă a hidrocarburilor* duce, în multe cazuri, la aldehide și la cetone.

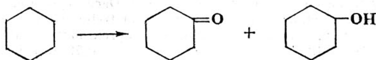
a. La arderea înceată a hidrocarburilor saturate aciclice, în special a alcanilor normali, în fază gazoasă, se formează intermediar aldehide, însă

cu randament mic. O aplicaţie practică interesantă a acestei reacţii este oxidarea metanului cu aer, la 400—600°, în prezenţa unei cantităţi mici de oxid de azot, servind drept catalizator:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

Procedeul se aplică industrial, pentru fabricarea formaldehidei.

b. Cicloalcanii, *în fază lichidă*, se oxidează cu aer, la cca. 100°, în prezenţă de săruri de metale tranziţionale solubile în hidrocarburi, de ex. de săruri de cobalt sau mangan. Din ciclohexan se obţine ciclohexanonă şi ciclohexanol, în cantităţi aproximativ egale:



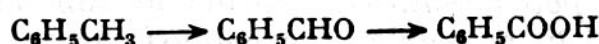
Intermediar, în această reacţie, se formează hidroperoxizi. Se lucrează la o presiune de 5—6 at pentru a împiedica evaporarea hidrocarburii.

c. Prin aceeaşi metodă se pot oxida hidrocarburile aromatice cu catene laterale. Atacul se produce la atomul de carbon adiacent inelului benzenic şi se obţin cetone. Din etilbenzen se obţine astfel, industrial, acetofenonă:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}CH_3$$

Oxidată în mod similar, tetralina dă *α-tetralonă*:

Metoda oxidării catalitice cu aer, în fază lichidă (sau în fază gazoasă cu catalizator de V_2O_5) dă rezultate mai puţin bune în cazul toluenului şi al metil-benzenilor, fiindcă aldehidele formate se oxidează uşor, mai departe, pînă la acizi:



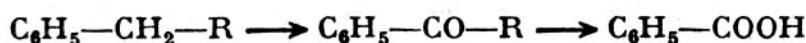
$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5COOH$$

Se obţin de asemenea aldehide aromatice prin oxidarea metil-benzenilor cu clorură de cromil, CrO_2Cl_2 (Étard, 1877).

d. Unele hidrocarburi, oxidate cu agenţi oxidanţi, dau cetone, de ex. tetralina dă tetralonă, iar fluorenul trece în *fluorenonă*, la încălzire cu trioxid de crom sau cu dicromat, în acid acetic:

Fluorenonă

În oxidările cu agenți oxidanți, reacția trece ușor peste stadiul carbonilic și se obțin, prin ruperea catenei, acizi:



$$C_6H_5—CH_2—R \longrightarrow C_6H_5—CO—R \longrightarrow C_6H_5—COOH$$

e. Alchenele dau, prin oxidare cu ozon și cu alți agenți oxidanți, aldehide sau cetone (v. p. 256).

2. *Dehidrogenarea alcoolilor* este una dintre metodele cele mai importante pentru obținerea aldehidelor (din alcooli primari) și a cetonelor (din alcooli secundari). Reacția aceasta se efectuează fie cu ajutorul agenților oxidanți puternici, cum este dicromatul de sodiu în soluție acidulată cu acid sulfuric, fie catalitic (p. 450).

Prin acest procedeu din urmă se prepară industrial formaldehida, folosindu-se drept catalizator cupru metalic sau argint:

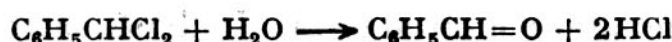
$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2$$

Reacția aceasta de dehidrogenare este endotermă. De aceea se trimite peste catalizator, o dată cu vaporii de metanol, și aer, care arde o parte din hidrogenul format, menținînd astfel catalizatorul la temperatura optimă de reacție (500—700°), fără încălzire exterioară. Prin acest procedeu se poate obține și acetaldehidă din etanol (450—550°). Aldehidele superioare și cetonele se obțin în mod similar, însă printr-o variantă pur catalitică (fără aer) a procedeului.

Despre formarea aldehidelor și cetonelor din α-glicoli, prin ruperea oxidativă a catenei cu tetraacetat de plumb sau cu acid periodic, v. pagina 459.

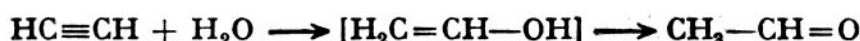
3. *Hidroliza compușilor dihalogenați cu doi atomi de halogen la același atom de carbon* duce, după cum s-a mai arătat (p. 428), la aldehide sau cetone.

Metoda aceasta prezintă interes practic atunci cînd compusul dihalogenat este ușor accesibil, cum este clorura de benziliden, care se formează la clorurarea directă a toluenului (p. 421). Prin hidroliza acestui compus, în mediu slab alcalin, se obține industrial *benzaldehida*:



$$C_6H_5CHCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5CH{=}O + 2HCl$$

4. Prin *adiția apei la hidrocarburi cu triplă legătură* iau naștere aldehide sau cetone (v. p. 287):



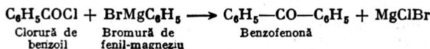
$$HC{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow [H_2C{=}CH—OH] \longrightarrow CH_3—CH{=}O$$

Un alt procedeu pentru a transforma acetilena în acetaldehidă (în care se evită catalizatorul de mercur) trece prin faza intermediară de eter metilvinilic:

$$HC{\equiv}CH + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=}CHOCH_3 \xrightarrow{+H_2O} CH_3CHO + CH_3OH$$

Reacția dintre acetilenă și metanol are loc la 160° și 16 at, cu KOH drept catalizator; hidroliza eterului metilvinilic se face cu apă slab acidulată cu H_2SO_4.

5. *Compușii organo-magnezieni* reacționează cu unii derivați funcționali ai acizilor, cum sînt clorurile acide, dînd cetone:



$$C_6H_5COCl + BrMgC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—CO—C_6H_5 + MgClBr$$

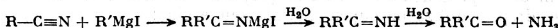
În această reacţie se formează şi alcooli terţiari, prin combinarea cunoscută (p. 445) a cetonei cu derivatul magnezian. Se pot totuşi obţine randamente bune de cetonă, dacă se schimbă modul de lucru, şi anume nu se picură reactivul în soluţia derivatului magnezian (cum se procedează de obicei în reacţiile cu compuşi organo-magnezieni) ci, invers, se adaugă derivatul magnezian în clorura acidă, aşa încît să fie tot timpul un exces din aceasta din urmă.

Formarea alcoolilor terţiari este complet evitată prin adăugarea de clorură de cadmiu, în soluţia compusului organo-magnezian. Se formează compusul organic al cadmiului, R_2Cd, care, fiind mai puţin reactiv decît compusul magnezian, nu reacţionează cu cetona.

Se obţin, de asemenea, metil-cetone prin tratarea acizilor carboxilici cu un exces de metil-litiu:

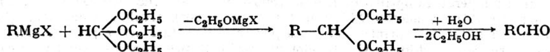
$$R\text{—}COOH + CH_3Li \longrightarrow R\text{—}CO\text{—}CH_3$$

Cetone se obţin şi în reacţia dintre compuşii organo-magnezieni şi nitrili. Intermediar se formează *imine*, care se hidrolizează uşor, cu apă sau cu acizi diluaţi:



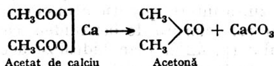
$$R\text{—}C{\equiv}N + R'MgI \longrightarrow RR'C{=}NMgI \xrightarrow{H_2O} RR'C{=}NH \xrightarrow{H_2O} RR'C{=}O + NH_3$$

Se pot sintetiza aldehide, lăsînd să acţioneze compuşi organo-magnezieni asupra esterilor acidului formic sau, mai bine, asupra *ortoformiatului de etil.* În cazul din urmă se obţine acetalul aldehidei, care se hidrolizează apoi cu acizi diluaţi:



$$RMgX + HC(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{-C_2H_5OMgX} R\text{—}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[-2C_2H_5OH]{+H_2O} RCHO$$

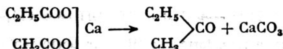
6. *Descompunerea termică sau „distilarea uscată" a sărurilor de calciu ale acizilor* este o metodă generală pentru prepararea cetonelor:



$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow (CH_3)_2CO + CaCO_3$$

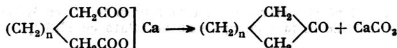
Acetat de calciu — Acetonă

Prin distilarea uscată a unui amestec de două săruri de calciu diferite se obţine un amestec de trei cetone. Dintr-un amestec de acetat cu propionat de calciu se obţine *metil-etil-cetonă* (alături de *acetonă* şi *dietil-cetonă*):



$$(C_2H_5COO)(CH_3COO)Ca \longrightarrow (C_2H_5)(CH_3)CO + CaCO_3$$

Sărurile de calciu ale acizilor dicarboxilici reacţionează în mod asemănător şi dau cetone ciclice (v. p. 231):

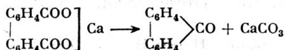


$$(CH_2)_n(CH_2COO)_2Ca \longrightarrow (CH_2)_n(CH_2)_2CO + CaCO_3$$

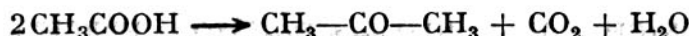
Cetonele obţinute conţin, în molecula lor, un atom de carbon mai puţin decît acidul de la care s-a pornit.

Metoda distilării uscate a sărurilor poate servi şi la prepararea unor cetone cu mai multe cicluri. Astfel, prin distilarea sării de calciu a acidului

difenic (acidul *o,o'*-bifenil-dicarboxilic, p. 354), se formează cetona fluorenului, *fluorenona*:



O importantă modificare a acestei metode, în care se evită prepararea sării de calciu, constă în conducerea vaporilor de acid peste un *catalizator*, de ex. peste carbonat de calciu, încălzit la 450—480°. Schematic reacţia se poate formula:



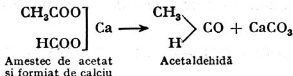
Acţiunea catalizatorului este uşor de înţeles: carbonatul de calciu reacţionează cu acidul, dînd acetat de calciu, iar acesta se descompune, în modul arătat mai sus, regenerînd carbonatul.

Catalizatori buni ai acestei reacţii sînt oxizii de magneziu, mangan(II), fer(II), ceriu, toriu şi zirconiu, care permit să se lucreze la temperatură mai joasă (380—400°).

Această modificare a metodei poate servi şi în reacţiile de ciclizare ale acizilor dicarboxilici: în loc de a prepara sarea din toată cantitatea de acid, se distilă acidul dicarboxilic, de ex. acidul adipic, cu o cantitate mică de hidroxid sau de carbonat de bariu. Se formează, alături de bioxid de carbon şi de apă, ciclopentanona.

O altă variantă a metodei, întrebuinţată şi la sinteze de cetone policiclice, constă în încălzirea acidului dicarboxilic cu anhidridă acetică, prin care este transformat într-o anhidridă polimoleculară. La distilarea distructivă a acesteia se formează cetona ciclică şi bioxid de carbon (Blanc, v. cap. „Acizi dicarboxilici").

Metoda distilării uscate a sărurilor metalice poate fi adaptată şi la *prepararea aldehidelor*. Pentru aceasta se distilă amestecul sării de calciu a acidului respectiv, cu formiat de calciu:

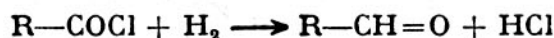


Prin folosire de ^{13}C ca element trasor, s-a dovedit că grupa CO din ionul de acetat trece în acetaldehidă.

În forma aceasta, reacţia nu are decît puţine aplicaţii. Mai avantajoasă este varianta catalitică, anume conducerea unui amestec de vapori ai acidului respectiv, cu vapori de acid formic în exces, peste catalizatori, cum sînt oxidul de toriu sau oxidul manganos, încălziţi la 400°:

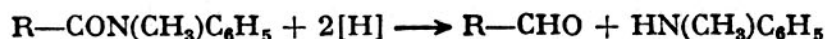
7. *Reducerea acizilor organici*, pînă la aldehide, nu reuşeşte direct, din cauza marii stabilităţi a grupei carboxil, COOH. Hidrogenarea catalitică, atît a acizilor liberi cît şi a esterilor, necesită presiuni şi temperaturi atît de înalte, încît se formează alcooli primari sau chiar hidrocarburi (p. 444). Reducerea acizilor şi esterilor cu hidrură de litiu-aluminiu duce, de asemenea, la alcooli primari.

Clorurile acide pot fi însă hidrogenate catalitic, cu un catalizator de paladiu otrăvit cu compuși de sulf. Se lucrează în xilen, la temperatura de fierbere a acestuia (cca. 135°) (Rosenmund, 1918):



$$R{-}COCl + H_2 \longrightarrow R{-}CH{=}O + HCl$$

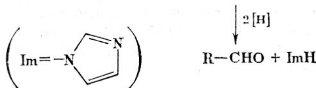
Reducerea amidelor cu hidrură de litiu-aluminiu duce, în mod normal, la amine primare. Introducerea de substituenți voluminoși la azot are însă drept urmare oprirea reacției la aldehidă (F. Weygand, 1952):



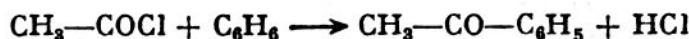
$$R{-}CON(CH_3)C_6H_5 + 2[H] \longrightarrow R{-}CHO + HN(CH_3)C_6H_5$$

Un procedeu mai recent, deosebit de avantajos, constă în reducerea imidazolidelor. Acestea se formează prin simpla tratare a acidului, în soluție eterică, cu N,N′-carbonil-diimidazol (preparat din imidazol și fosgen). Soluția de imidazolidă astfel obținută se reduce direct cu hidrură de litiu-aluminiu (H. A. Staab, 1962):

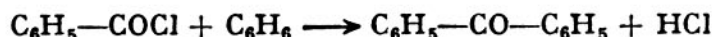
$$R{-}COOH + Im{-}CO{-}Im \longrightarrow R{-}CO{-}Im + ImH + CO_2$$



8. *Sinteza cetonelor după Friedel-Crafts (acilarea hidrocarburilor)*. Clorurile acide reacționează, în prezența clorurii de aluminiu anhidre, cu hidrocarburile aromatice, în același mod ca halogeno-alcanii (p. 330). Reacția are loc la temperatura camerei sau la temperatură puțin mărită. Din clorură de acetil și benzen se formează *acetofenonă*, din clorură de benzoil, *benzofenonă*:

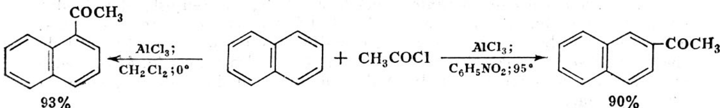


$$CH_3{-}COCl + C_6H_6 \longrightarrow CH_3{-}CO{-}C_6H_5 + HCl$$

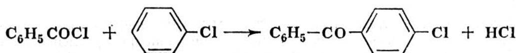


$$C_6H_5{-}COCl + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5 + HCl$$

a. În această reacție pot fi folosiți reactanții cei mai variați. În locul benzenului se pot întrebuința omologii lui, toluenul, xilenii etc., bifenilul, fenilmetanii, naftalina și celelalte hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate. În reacția naftalinei cu clorură de acetil s-a observat un curios efect de dizolvant:



Pot servi drept componente aromatice, în reacţia Friedel-Crafts, compuşi aromatici ca fenolii, eterii fenolilor şi compuşi halogenaţi (cu halogen inert faţă de $AlCl_3$), de ex.:

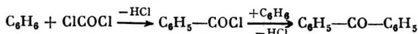


Nu reacţionează însă, în condiţiile reacţiei Friedel-Crafts, compuşii aromatici cu substituenţi desactivanţi, ca nitrobenzenul, acidul benzoic etc.

b. În locul clorurii de aluminiu, şi uneori cu rezultate mai bune, pot fi folosiţi şi alţi catalizatori electrofili, ca: $AlBr_3$, $GaCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ şi $SbCl_3$, $SnCl_4$, BCl_3 etc.

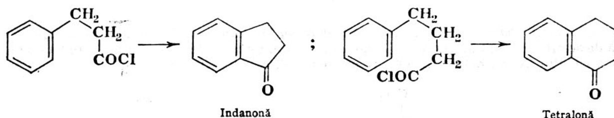
c. În reacţia Friedel-Crafts pot fi utilizate clorurile acide cele mai variate. De asemenea pot servi, în locul clorurilor acide, anhidridele acizilor carboxilici (v. exemple p. 792).

d. Clorura acidului carbonic, *fosgenul*, se combină cu hidrocarburile aromatice şi dă cloruri acide; acestea reacţionează însă uşor mai departe, trecînd în cetone:



$$C_6H_6 + ClCOCl \xrightarrow{-HCl} C_6H_5{-}COCl \xrightarrow[-HCl]{+C_6H_6} C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5$$

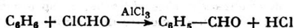
e. Ciclizări. Clorurile acizilor aromatici cu carboxilul în catena laterală dau, sub acţiunea clorurii de aluminiu, cetone ciclice. Se pot obţine astfel cetone cu un inel benzenic condensat cu un ciclu de cinci, şase şi şapte atomi de carbon. Din acidul fenilpropionic (hidrocinamic) se obţine *indanona*, din acidul fenilbutiric, *tetralona*:



Indanonă

Tetralonă

f. Sinteza aldehidelor aromatice după Gattermann-Koch (1897). În reacţia clorurii de formil cu hidrocarburi aromatice ar trebui să rezulte aldehide:

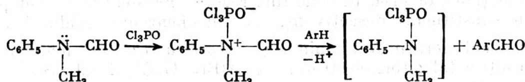


$$C_6H_6 + ClCHO \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}CHO + HCl$$

Clorura de formil este însă un compus nestabil (ea descompunîndu-se, în momentul preparării prin metodele obişnuite, în oxid de carbon şi acid clorhidric). În locul ei se poate însă folosi un amestec de CO şi HCl. Cu benzenul este necesar să se lucreze la presiune mărită; derivaţii mai reactivi ai benzenului, cum sînt toluenul şi bifenilul, reacţionează însă chiar la presiunea normală, dînd aldehida *p*-toluică, respectiv 4-bifenilil-metanalul.

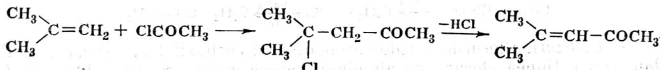
Fluorura de formil, HCOF (p. 788), care spre deosebire de clorura de formil poate fi izolată ca substanţă, reacţionează cu hidrocarburi aromatice reactive ca toluenul şi mesitilenul, în prezenţa fluorurii de bor, dînd aldehidele respective. Au fost izolaţi, sub formă de fluoroboraţi, complecşii intermediari ai substituţiei aromatice, analogi celor izolaţi la sinteza hidrocarburilor (p. 339) (G. A. Olah, 1958).

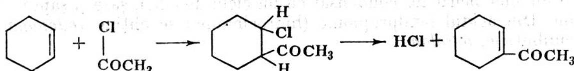
g. Sinteza aldehidelor după Vilsmeier (1927). N-Metilformanilida, obţinută din N-metil-anilină şi acid formic, dă cu oxiclorura de fosfor un aduct ionic (prin participarea unui orbital *d* al fosforului). Acesta reacţionează cu hidrocarburile aromatice mai reactive, transferîndu-le o grupă $^{+}CH{=}O$:



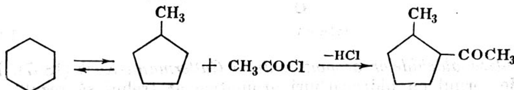
Prin această metodă poate fi introdusă grupa aldehidică în antracen, piren, acenaften, în eteri fenolici şi în amine terţiare aromatice de felul dimetilanilinei (nu însă în benzen şi în naftalină).

h. Sinteza cetonelor după Friedel-Crafts aplicată la alchene. Alchenele adiţionează clorurile acide, în prezenţa clorurii de zinc (J. Kondakov, 1894), a clorurii de aluminiu (S. Krapivin, 1908; G. Darzens, 1910) şi a clorurii de staniu, dînd cetone clorurate, de obicei alături de cetone nesaturate. Prin încălzirea amestecului cu amine terţiare (de ex. cu dietilanilină) sau chiar sub influenţa catalizatorului, cetona clorurată elimină HCl, dînd cetona nesaturată:

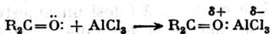




i. Sinteza cetonelor după Friedel-Crafts aplicată la alcani şi cicloalcani. Prin tratare cu clorură de acetil şi clorură de aluminiu, ciclohexanul dă o cetonă saturată suferind totodată o îngustare a ciclului (N. D. Zelinski, 1899; Neniţescu şi C. N. Ionescu, 1931):

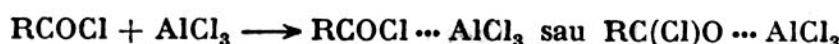


Mecanismul sintezelor de cetone după Friedel-Crafts. a. Spre deosebire de sinteza hidrocarburilor aromatice după Friedel-Crafts, unde clorura de aluminiu se utilizează în cantităţi catalitice (p. 330), la sinteza cetonelor clorura de aluminiu se consumă în proporţia 1 mol $AlCl_3$ la 1 mol cetonă finală. Cauza acestui consum mare de $AlCl_3$ este formarea unui complex stabil, insolubil în dizolvanţii obişnuiţi ai reacţiei (CS_2 sau eterul de petrol), al cetonei cu clorura de aluminiu:



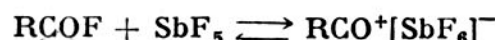
În acest complex, clorura de aluminiu este legată atît de strîns încît activitatea ei catalitică este anihilată.

b. Între clorura acidă şi clorura de aluminiu se formează un complex greu solubil şi în unele cazuri (de ex. la C_6H_5COCl) cristalizat (G. Perrier, 1892; J. Böesecken, 1900). S-a admis multă vreme că în acest complex clorura de aluminiu, care este deficientă în electroni la atomul de aluminiu, coordinează atomul de clor al clorurii acide (H. Meerwein, 1927). Este posibil ca legătura să se facă prin atomul de oxigen (H. C. Brown, 1958):



$$RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow RCOCl \cdots AlCl_3 \text{ sau } RC(Cl)O \cdots AlCl_3$$

Recent au fost izolaţi în stare cristalizată şi studiaţi amănunţit complecşii mai multor fluoruri acide cu pentafluorură de antimoniu (Olah, 1963):



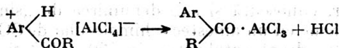
$$RCOF + SbF_5 \rightleftarrows RCO^+[SbF_6]^-$$

c. Măsurătorile cinetice efectuate cu o soluţie de clorură de aluminiu în clorură de benzoil (dizolvant şi totodată reactant în exces) duc la o expresie de forma (H. C. Brown, 1958):

$$v = k_2[C_6H_5COCl \cdot AlCl_3][ArH]$$

Viteza de reacţie, v, este deci proporţională cu produsul concentraţiilor hidrocarburii şi al complexului dintre catalizator şi reactant. La alţi catalizatori ($SbCl_5$, $GaCl_3$, $FeCl_3$) forma cinetică a reacţiei este puţin schimbată, complexul catalizator-clorură acidă intrînd în ecuaţie la puterea a doua. Diferit este aici numai modul în care se formează agentul activ intermediar de acilare; în toate cazurile, intermediarul este un *ion de aciliu* pozitiv. Acesta reacţionează cu compusul aromatic, în conformitate cu mecanismul general al substituţiei aromatice electrofile (p. 336):

$$RCOCl \cdot AlCl_3 \longrightarrow RCO^+[AlCl_4]^- + ArH \longrightarrow$$

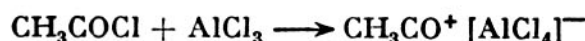


$$\overset{+}{Ar}\langle^{H}_{COR} [AlCl_4]^- \longrightarrow {}^{Ar}_{R}\rangle CO \cdot AlCl_3 + HCl$$

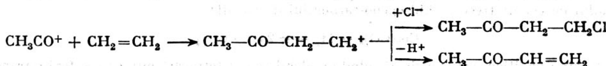
d. Apariţia intermediară a unui ion de aciliu rezultă şi din faptul că se obţine acetofenonă la tratarea unei soluţii de clorură de acetil în benzen, cu perclorat de argint. Singura interpretare posibilă este (H. Burton, 1950):

$$CH_3COCl + AgClO_4 \longrightarrow CH_3CO^+ClO_4^- + AgCl$$

e. Tot ionul de aciliu este agentul reactiv şi în reacţia clorurilor acide cu alchenele:

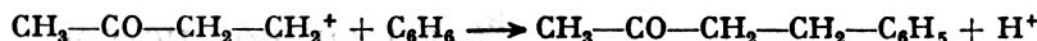


$$CH_3COCl + AlCl_3 \longrightarrow CH_3CO^+[AlCl_4]^-$$



$$CH_3CO^+ + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2^+ \begin{cases} \xrightarrow{+Cl^-} CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2Cl \\ \xrightarrow{-H^+} CH_3{-}CO{-}CH{=}CH_2 \end{cases}$$

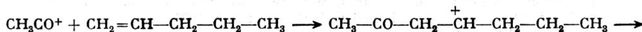
Dacă reacţia dintre alchenă, clorură acidă şi clorură de aluminiu se efectuează în prezenţă de benzen, carbocationul intermediar reacţionează cu această hidrocarbură, după mecanismul reacţiei Friedel-Crafts obişnuite:

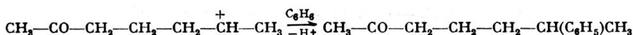


$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2^+ + C_6H_6 \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5 + H^+$$

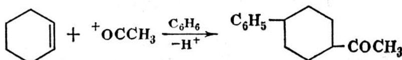
Dacă reacţia aceasta se aplică la alchene cu catenă mai lungă, se produce o transpoziţie intramoleculară în carbocationul intermediar (migrare de ioni de hidrură, p. 469); din această cauză

restul fenil intră și în poziții mai depărtate de grupa CO, atrăgătoare de electroni (Nenițescu și I. Gavăt), de ex.:

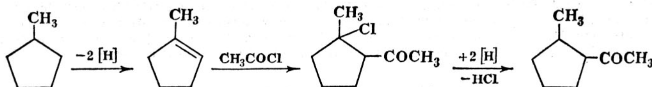




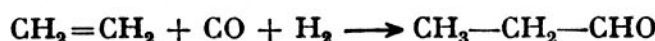
sau în cazul unei alchene ciclice:



f. Reacția alcanilor și cicloalcanilor cu cloruri acide și clorură de aluminiu ia cursul următor: hidrocarbura este întîi transformată în alchenă (și eventual izomerizată; p. 236); alchena reacționează în modul arătat mai sus, dînd o cetonă clorurată; aceasta este redusă prin transfer de ioni de hidrură de la dizolvant (p. 400) și transformată în cetona saturată (Nenițescu și E. Ciorănescu, 1937):

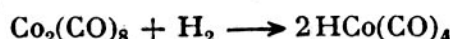


9. *Hidroformilarea alchenelor.* O metodă industrială importantă pentru obținerea aldehidelor, cunoscută și sub denumirea de „sinteză oxo", constă în încălzirea unei alchene cu un amestec echimolecular de CO și H_2, cu dicobalt-octacarbonil, $Co_2(CO)_8$, drept catalizator, la 120—140° și 150—200 at. Din etenă se obține aldehida propionică, din propenă, aldehidele *n*-butirică și izobutirică, în proporție aproximativ egală:

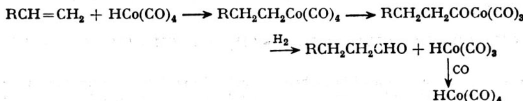


Nu numai alchenele aciclice și ciclice, ci și unii compuși nesaturați mai complicați, ca esterii alcoolului alilic și ai acizilor nesaturați, reacționează în modul acesta.

Mecanismul reacției este, cu mare probabilitate, următorul: sub presiunea de hidrogen, carbonilul de cobalt trece în hidrogeno-carbonilul de cobalt:



Acesta se adiționează la alchenă, dînd un alchil-cobalt-tetracarbonil, care suferă o transpoziție (verificată și pe compuși sintetici). Sub acțiunea hidrogenului și a oxidului de carbon se formează aldehida și se regenerează catalizatorul (Orchin, 1953):



Aldehidele obţinute prin procedeul hidroformilării alchenelor pot fi hidrogenate la alcooli sau oxidate la acizi. Pentru obţinerea alcoolilor, într-un singur stadiu, chiar în cursul reacţiei de hidroformilare, se măreşte proporţia de H_2 în gazul iniţial la dublu şi se urcă temperatura la 180°. Lucrîndu-se cu un amestec de alchene C_6—C_8, din benzina de cracare, se obţin alcooli C_7—C_9, utilizaţi la fabricarea de plastifianţi pentru mase plastice.

10. O metodă sintetică importantă pentru prepararea cetonelor se bazează pe transformările esterilor acizilor β-cetonici (vol. II).

Proprietăţi fizice. Primul termen din seria omoloagă a aldehidelor saturate, *formaldehida*, este gazoasă la temperatura obişnuită. Termenii mijlocii sînt lichide. Cetonele sînt lichide, cele superioare solide. Punctele de fierbere ale aldehidelor şi cetonelor sînt mai joase decît ale alcoolilor primari sau secundari din care provin, ceea ce denotă lipsa de asociaţie moleculară la derivaţii carbonilici.

Tabela 37

Constante fizice ale cîtorva aldehide şi cetone

		p.t.	p.f.
Aldehide:			
Metanal (Formaldehidă)	$HCHO$	cca. —92°	—19°
Etanal (Acetaldehidă)	CH_3CHO	—120	+20,8
Propanal (Propionaldehidă)	CH_3CH_2CHO	—81	48
n-Butanal (Butiraldehidă)	$CH_3CH_2CH_2CHO$		75
2-Metilpropanal (Izobutiraldehidă)	$(CH_3)_2CHCHO$		63
Heptanal (Oenantol)	$CH_3(CH_2)_5CHO$	—43,3	152,8
Octadecanal (Stearinaldehidă)	$CH_3(CH_2)_{16}CHO$	+63,5	212 (20 mm)
Benzaldehidă	C_6H_5CHO	—26	179,5
p-Metilbenzaldehidă (Tolualdehidă)	$CH_3C_6H_4CHO$		204
p-Izopropilbenzaldehidă (Cuminaldehidă)	$(CH_3)_2CHC_6H_4CHO$		235
Fenilacetaldehidă	$C_6H_5CH_2CHO$		194
Cetone:			
Propanonă (Acetonă)	CH_3COCH_3	—94,9	56,2
Butanonă (Metil-etil-cetonă)	$CH_3CH_2COCH_3$	—86	79,6
3-Pentanonă (Dietil-cetonă)	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	—42	102
3,3-Dimetilbutanonă (Pinacolonă)	$(CH_3)_3CCOCH_3$		106
Ciclopentanonă	$(CH_2)_4{>}CO$	—58,2	130,6
Ciclohexanonă	$(CH_2)_5{>}CO$	—40,5	156,7
Metil-fenil-cetonă (Acetofenonă)	$C_6H_5COCH_3$	+19,7	202,3
Difenil-cetonă (Benzofenonă)	$C_6H_5COC_6H_5$	49, 27*	307

* Substanţă dimorfă

Primii termeni din ambele serii (formaldehida, acetaldehida, acetona) sînt miscibili cu apa în orice proporție; cei superiori sînt mai puțin solubili în apă (benzaldehida, cca. 3%).

Formaldehida are un miros puternic, înțepător și sufocant. Acetaldehida are un miros mai slab, totuși neplăcut în concentrație mare. Benzaldehida și alte aldehide aromatice au miros specific de migdale amare.

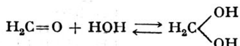
Reacții comune aldehidelor și cetonelor. Un mare număr dintre reacțiile aldehidelor și cetonelor sînt *reacții de adiție* la dubla legătură a carbonilului. Marea varietate a acestor adiții face ca grupa carbonil să fie una dintre cele mai reactive funcțiuni organice.

Reactivitatea grupei carbonil este mai mare în aldehide decît în cetone și este mai mare atunci cînd această grupă este legată de un radical alifatic, decît de unul aromatic. În seria aldehidelor, reactivitatea scade deci, în linii generale, în ordinea $H_2CO > CH_3CHO > C_6H_5CHO$, iar în seria cetonelor $CH_3COCH_3 > C_6H_5COCH_3 > C_6H_5COC_6H_5$ (v. p. 676).

1. *Hidrogenarea* aldehidelor duce la alcooli primari, a cetonelor la alcooli secundari (v. p. 443).

Prin hidrogenare energică, cu zinc amalgamat și acid clorhidric, grupa CO se transformă în CH_2 (metoda Clemmensen, v. p. 232).

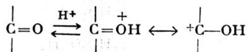
2. *Adiția apei.* Soluțiile apoase ale aldehidelor inferioare, cum sînt formaldehida și acetaldehida, conțin un produs de adiție al apei, la grupa carbonil:

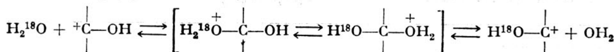


În cazul formaldehidei, echilibrul este deplasat aproape complet spre dreapta, în acela al aldehidelor mai grele, este deplasat mult spre stînga.

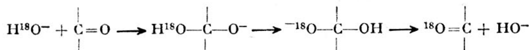
Hidrații aceștia ai aldehidelor nu pot fi izolați ca substanță, căci, la îndepărtarea excesului de apă, se descompun în moleculele primitive. Existența lor în soluție este însă dovedită de numeroase fapte. La dizolvarea aldehidelor inferioare, în special a primelor două, în apă, se degajă căldură, ceea ce arată că are loc o reacție chimică. Apoi spectrul Raman al soluției de formaldehidă nu conține frecvența caracteristică a grupei carbonil (v. p. 99), în schimb se aseamănă cu al glicolului. În spectrul de absorbție în ultraviolet lipsește, de asemenea, banda grupei carbonil.

Formarea hidraților aldehidelor a mai fost dovedită și prin dizolvarea acestor substanțe în apă conținînd izotopul greu al oxigenului (^{18}O). În aceste condiții, oxigenul grupei carbonil se înlocuiește, în parte, prin acest izotop. La acetaldehidă înlocuirea este rapidă, la benzaldehidă mai înceată (la 20°). Acetona nu își schimbă oxigenul la rece, și numai încet la 100°. Înlocuirea aceasta a oxigenului dovedește, în mod neîndoielnic, formarea unui hidrat, în echilibru cu derivatul carbonilic. Acizii catalizează puternic reacția:



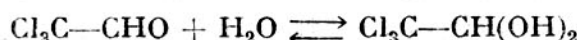


Bazele catalizează de asemenea reacția:



Alcoolii nu își schimbă oxigenul în condițiile acestea.

Se cunosc unele aldehide și cetone la care tendința de a adiționa apa este mai mare decît la aldehidele și cetonele alifatice simple. Dintre acestea vom menționa tricloracetaldehida sau *cloralul* și tricloracetona:

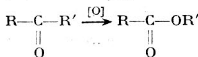


Cloralul (v. p. 433 și vol. II) este un lichid uleios, cu p.f. 97°. Cu apa se combină cu degajare de căldură și formează un hidrat frumos cristalizat, cu p.t. 57°. Prin încălzire la 100°, *hidratul de cloral* disociază în componente, care însă se recombină la rece, așa că îndepărtarea apei nu reușește deplin decît dacă se adaugă un agent deshidratant, cum este acidul sulfuric.

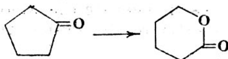
3. *Apa oxigenată* formează cu aldehidele și cetonele produși de adiție mai stabili decît hidrații. Formaldehida (1 mol) dă cu apa oxigenată, în soluție eterică, hidroperoxid (ulei); 2 moli de formaldehidă dau naștere unui peroxid (cristale; p. t. 62—64°):

Compuși similari dau acetaldehida și cloralul. În reacția cetonelor cu apa oxigenată, hidroperoxizii inițiali nu sînt izolabili, fiindcă se transformă în peroxizi cu structuri mai complicate.

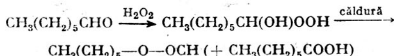
Reacția lui Baeyer și Villiger (1899). Prin tratarea cetonelor cu acid monopersulfuric, acid peracetic, perbenzoic sau chiar cu apă oxigenată, se obține un ester:



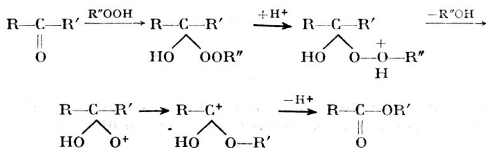
Cetonele ciclice, de la ciclobutanonă la cicloheptadecanonă, dau lactone:



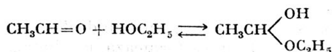
Aldehidele trec în formiații alcoolilor imediat inferiori (dar se formează și produsul normal de oxidare):



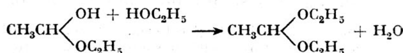
Mecanismul reacției comportă o adiție a apei oxigenate sau a peracidului la grupa carbonil, urmată de o descompunere heterolitică și de o transpoziție intramoleculară de un tip întîlnit și la alți hidroperoxizi (p. 520) (R. Criegee, 1948):



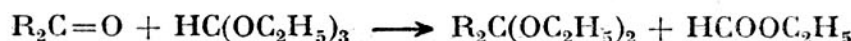
4. *Reacția aldehidelor și cetonelor cu alcoolii.* Alcoolii se adiționează, ca și apa, și formează *semiacetali* (alcoolați), instabili ca și hidrații:



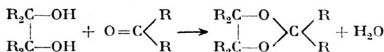
Încălziți cu un exces de alcool, în prezența unui acid mineral puternic (HCl), semiacetalii se eterifică cu o a doua moleculă de alcool și dau *acetali*:



Compușii corespunzători ai cetonelor se numesc *cetali*. Cetalii se obțin indirect, prin reacția cetonelor cu ester ortoformic sau cu esterul acidului silicic (p. 506), în cataliză acidă:



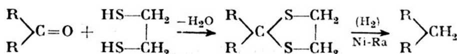
Cetonele reacționează însă direct, ușor ca și aldehidele, cu 1,2-glicoli, cu care formează *cetali ciclici*, cu cicluri fără tensiune:



Reacția servește, între altele, pentru a recunoaște grupele hidroxil învecinate în spațiu (Böesecken).

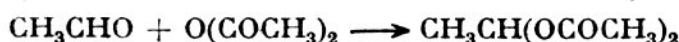
Acetalii sînt lichide distilabile, stabile, asemănîndu-se în comportarea lor chimică cu eterii, dar mai reactivi decît aceștia. Ca și eterii, acetalii nu se hidrolizează decît în cataliză acidă. Acetalizarea servește adesea pentru a proteja grupa carbonil, în reacții violente executate asupra altor grupe din moleculă. După efectuarea acestor reacții, grupa carbonil poate fi regenerată prin hidroliză.

Cu etanditiol se obțin, din cetone, *ditiocetali*. Aceștia sînt importanți fiindcă hidrogenați cu Ni-Raney dau hidrocarbura saturată corespunzătoare:



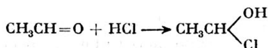
Compușii corespunzători aldehidelor, *ditioacetalii*, reacționează similar.

5. *Anhidrida acetică* reacţionează cu carbonilul aldehidelor, dînd acetaţi:


$$CH_3CHO + O(COCH_3)_2 \longrightarrow CH_3CH(OCOCH_3)_2$$

Acetatul acetaldehidei se formează şi prin adiţia acidului acetic la acetilenă sau la acetatul de vinil.

6. *Hidracizii*, în special acidul clorhidric şi bromhidric, se adiţionează la aldehide şi formează *clorhidrine* sau *bromhidrine*:



Aceste combinaţii sînt foarte reactive şi nu pot fi izolate ca substanţe. Ele pot reacţiona însă cu unii compuşi care sînt de faţă în momentul formării lor. Dacă se saturează, de ex., cu acid clorhidric gazos, amestecul unei aldehide cu un alcool, se obţine un *eter α-clorurat*. Din formaldehidă şi alcool metilic se obţine eterul clormetilic. Reacţia se explică prin apariţia intermediară a unei clorhidrine, alcoolul clormetilic foarte reactiv, care se combină cu alcoolul metilic:

$$CH_2{=}O + HCl \longrightarrow ClCH_2OH + HOCH_3 \longrightarrow ClCH_2{-}O{-}CH_3 + H_2O$$

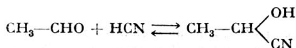
Dacă în reacţia de mai sus lipseşte alcoolul, atunci clorhidrina sau bromhidrina reacţionează cu ea însăşi şi se obţine un eter α,α'-diclorurat sau dibromurat:

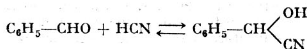
$$BrCH_2{-}OH + HO{-}CH_2Br \longrightarrow BrCH_2{-}O{-}CH_2Br + H_2O$$

Eterii halogenaţi conţin halogen foarte reactiv; ei au proprietăţi toxice sufocante. Apa îi hidrolizează imediat, regenerînd aldehida. Cu derivaţii organo-magnezieni reacţionează uşor şi formează eteri:

$$RMgBr + ClCH_2{-}O{-}CH_3 \longrightarrow R{-}CH_2{-}O{-}CH_3 + MgBrCl$$

7. *Acidul cianhidric* formează, prin adiţie la aldehide şi la cetone, *cianhidrine*. Reacţia este catalizată de baze (sau mai exact de ionul cian; A. Lapworth, 1903; v. p. 198) şi este reversibilă, ducînd la un echilibru:

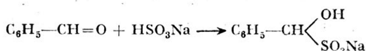


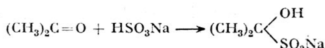


Cianhidrinele sînt nitrilii α-hidroxi-acizilor. Prin hidroliza lor se obţin aceşti acizi: cianhidrina acetaldehidei trece în *acid lactic*, $CH_3CHOHCOOH$, iar cianhidrina benzaldehidei în *acid mandelic*, $C_6H_5CHOHCOOH$. Reacţia are numeroase aplicaţii. Cetonele reacţionează la fel (cu excepţia benzofenonei).

8. *Bisulfitul de sodiu*, în soluţie apoasă concentrată, dă cu toate aldehidele şi cu cetonele alifatice (nu cu acele cetone care conţin grupa CO lîngă

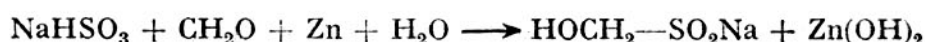
un inel aromatic) produși de adiție frumos cristalizați, „combinații bisulfitice":





Substanțele acestea sînt sărurile unor acizi sulfonici, cu o grupă HO în poziția α. Din cauza acestei grupe, acizii liberi respectivi nu sînt stabili, ci se descompun în aldehidă sau cetonă, bioxid de sulf și apă. Combinațiile bisulfitice servesc la separarea unei aldehide sau unei cetone din amestecul ei cu alte substanțe: combinația bisulfitică se spală cu dizolvanți organici (în care nu se dizolvă fiind o sare) și se descompune apoi prin încălzire cu acizi diluați sau cu carbonat de sodiu, regenerîndu-se compusul carbonilic pur.

Hidroximetan-sulfinatul de sodiu sau *rongalita* se obține introducînd, într-o suspensie de pulbere de zinc în apă caldă, întîi bisulfit de sodiu (formare de ditionit), apoi o soluție de formaldehidă:

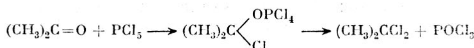


$$NaHSO_3 + CH_2O + Zn + H_2O \longrightarrow HOCH_2{-}SO_2Na + Zn(OH)_2$$

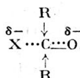
Rongalita (cristalizată cu $2H_2O$) este un agent reducător puternic și servește, ca și ditionitul de sodiu, în vopsitoria textilă.

9. Compușii organici ai zincului și ai magneziului se adiționează la aldehide și la cetone dînd produși de adiție care, descompuși cu acizi minerali diluați, trec în alcooli secundari și terțiari (p. 445).

10. Pentaclorura de fosfor reacționează energic cu aldehidele și cu cetonele înlocuind atomul de oxigen carbonilic prin doi atomi de clor. Intermediar se formează probabil un produs de adiție, care se descompune termic:



Mecanismul reacțiilor de adiție la grupa carbonil. După cum s-a arătat înainte, reacțiile de adiție la grupa CO decurg prin atac nucleofil al unui reactant X, la atomul de carbon al acestei grupe (v. p. 198). Diferiții substituenți R, la grupa carbonil, măresc sau micșorează densitatea de electroni la atomul de carbon al acestei grupe, după cum sînt respingători sau atrăgători de electroni. Substituenții R, respingători de electroni, încetinesc reacțiile de adiție, destabilizînd starea de tranziție:



Substituenții R atrăgători de electroni acționează în sens invers.

În cetone grupele R (= alchili) sînt respingătoare de electroni, prin efect $+I$. Se înțelege astfel pentru ce cetonele sînt mai puțin reactive decît aldehidele și pentru ce formaldehida este

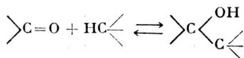
cea mai reactivă dintre aldehide. Cînd R= aril, influența aceasta este și mai accentuată, datorită efectului +*E* al acestei grupe. (Grupele aril au un efect —*I* și +*E*; ultimul prevalează întotdeauna.)

Stabilitatea produșilor de adiție finali este determinată de aceleași efecte. Astfel, cianhidrinele și hidrații aldehidelor sînt mai stabili decît ai cetonelor; hidratul de cloral este deosebit de stabil, fiindcă grupa Cl_3C are un efect —*I*, atrăgător de electroni, puternic.

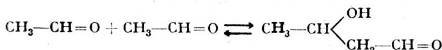
Reacții de condensare. Se numesc reacții de condensare ale aldehidelor și cetonelor unele adiții și substituții în care un compus cu grupă carbonil *(componenta carbonilică)* se unește cu substanțe conținînd o grupă CH, CH_2 sau CH_3 *(componenta metilenică)*, creînd o nouă legătură C—C. Reacțiile de condensare sînt foarte variate și au o mare însemnătate ca metode sintetice.

Nu orice substanță conținînd grupe CH, CH_2 sau CH_3 se condensează cu aldehide și cetone. Hidrocarburile simple, alcanii și cicloalcanii, nu sînt destul de reactive și nici alcoolii. Poate funcționa ca o componentă metilenică, într-o condensare, numai o substanță conținînd o grupă CH, CH_2 sau CH_3, cu reactivitate mărită prin vecinătatea unei *grupe reactivante* sau *acidifiante*. Asemenea grupe reactivante sînt: CO, COOH, derivații funcționali ai celei din urmă, $COOC_2H_5$, CN etc. și grupa NO_2. Dubla legătură C=C și grupa C_6H_5 nu produc *singure* o mărire a reactivității grupelor CH, CH_2 și CH_3 vecine, suficientă pentru a determina o condensare, dar ele pot provoca o activare considerabilă cînd sînt legate de o grupă CH_2 sau CH care mai poartă o grupă activantă, ca CO sau CN.

Condensarea între componenta metilenică și aldehide sau cetone poate avea loc după trei scheme deosebite. Cea mai simplă posibilitate este adiția componentei metilenice la grupa carbonil:

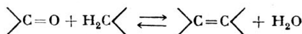


Astfel se condensează două molecule de acetaldehidă, una fiind componentă carbonilică, cealaltă componentă metilenică:

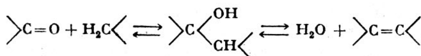


Substanța formată este β-hidroxibutiraldehida sau *aldolul* (de la *aldehid-alcool*, A. Wurtz, 1872). Reacția se numește *condensare aldolică*.

Cel de-al doilea tip de condensare constă în eliminarea unei molecule de apă între derivatul carbonilic și componenta metilenică:



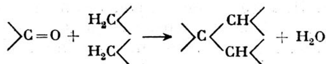
În această reacție se formează întîi un aldol, care apoi elimină o moleculă de apă:



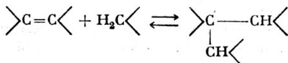
Ca exemplu vom menționa tot condensarea între două molecule de acetaldehidă, în care aldolul format intermediar elimină o moleculă de apă:

Se obține astfel butenalul sau *aldehida crotonică*, de la care s-a generalizat numirea de *condensare crotonică.*

A treia posibilitate de condensare a derivaților carbonilici este o *condensare „trimoleculară"*, în care o moleculă de derivat carbonilic reacționează cu două molecule ale componentei metilenice, eliminînd o moleculă de apă:



Mecanismul acestei reacții este, în majoritatea cazurilor, următorul: se formează întîi un aldol, care trece într-un produs de tip crotonic și acesta adiționează o a doua moleculă a componentei metilenice:



Această reacție poate fi considerată ca o variantă a reacției lui Michael (p. 774).

Vom întîlni mai jos exemple de condensare trimoleculară.

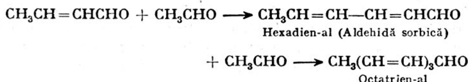
Condensările aldehidelor și cetonelor sînt catalizate de acizi și de baze. Din cauza marei varietăți a substanțelor care se pot condensa, condițiile de reacție pot fi foarte deosebite. După natura substanțelor care reacționează se utilizează baze puternice, ca hidroxizii alcalini, sau mai slabe: carbonați, bicarbonați, amine. La fel și tăria acizilor variază după caz. Se lucrează fără dizolvanți, în soluție apoasă sau în dizolvanți organici. În alcool se utilizează ca agent de condensare uneori metoxidul sau etoxidul de sodiu. Cîte o dată dau rezultate bune unele halogenuri metalice ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $CaCl_2$), cu caracter acid sau formînd complecși acizi, de ex.: $ZnCl_2 + 2H_2O \rightarrow [ZnCl_2OH]^- H_3O^+$.

Condensările aldehidelor și cetonelor sînt *reacții reversibile.* În multe cazuri, echilibrul este deplasat înspre produsul de condensare și reversibilitatea nu poate fi pusă în evidență; în alte cazuri, inversiunea reacției este însă ușor de observat.

1. *Condensarea aldehidelor între ele. a.* Condensarea aldolică între două molecule de acetaldehidă, formulată mai sus, se poate realiza cu baze (NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3, $KHCO_3$, uscați sau în soluție apoasă), cu acizi (HCl) și cu unele săruri ($ZnCl_2$), în condiții blînde, la rece. Aldolul obținut este un lichid vîscos, care pierde foarte ușor o moleculă de apă, la încălzire sau la tratare cu aceiași

catalizatori care servesc şi la formarea lui, şi trece în aldehida crotonică. Aceasta se poate obţine şi direct din acetaldehidă, prin tratarea acesteia cu acizi sau baze, în condiţii mai energice, adică la temperatură ceva mai ridicată sau cu concentraţii mai mari de catalizator.

b. În condiţii puţin deosebite, aldehida crotonică se poate condensa cu încă una sau mai multe molecule de acetaldehidă, dînd aldehide nesaturate superioare:



$$CH_3CH{=}CHCHO + CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CHCHO$$

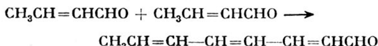
Hexadien-al (Aldehidă sorbică)

$$+ CH_3CHO \longrightarrow CH_3(CH{=}CH)_3CHO$$

Octatrien-al

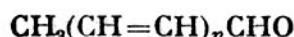
Cu hidroxizi alcalini concentraţi, fără precauţii speciale, acetaldehida dă o *răşină de aldehidă* macromoleculară, rezultată din condensarea unui număr mai mare de molecule, după aceeaşi schemă.

Deosebit de interesant este faptul că aldehida crotonică se condensează cu ea însăşi, dînd *octatrien-al*:



$$CH_3CH{=}CHCHO + CH_3CH{=}CHCHO \longrightarrow CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CHCHO$$

alături de cele două *aldehide polienice* superioare cu formula:



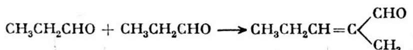
$$CH_3(CH{=}CH)_nCHO$$

în care $n = 5$ (dodeca-pentaen-al), respectiv $n = 7$ (hexadeca-heptaen-al) (R. Kuhn).

După cum se vede, grupa CO, în aldehida crotonică, are un efect activant asupra grupei CH_3 din poziţia 4, şi se deosebeşte prin aceasta de aldehidele şi de cetonele saturate, unde efectul activant al grupei carbonil se exercită numai asupra grupei CH_3, CH_2 sau CH vecine, după cum s-a arătat mai sus. De aici urmează că efectul activant al grupei CO se transmite netulburat prin dubla legătură CH=CH. Asupra modului cum se transmite acest efect v. vol. II.

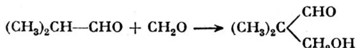
Aldehidele polienice superioare sînt substanţe nesaturate şi colorate: hexadeca-heptaenalul, de ex., este roşu.

c. Omologii acetaldehidei se condensează, ca şi acetaldehida, dînd produşi de tip aldolic şi crotonic:



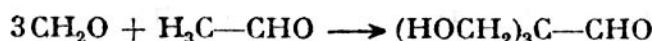
$$CH_3CH_2CHO + CH_3CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH{=}C\begin{cases}CHO\\CH_3\end{cases}$$

d. Se pot condensa între ele aldehide diferite. Astfel, formaldehida cu izobutiraldehida şi catalizatori bazici formează un aldol:



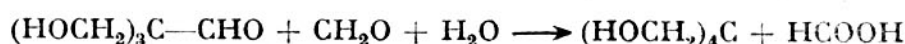
$$(CH_3)_2CH{-}CHO + CH_2O \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{cases}CHO\\CH_2OH\end{cases}$$

Cu aldehide, conţinînd lîngă grupa carbonil grupe CH_2 şi CH_3, formaldehida reacţionează atît de uşor încît se condensează două sau trei molecule. Cu acetaldehida se obţine un triol, în prezenţă de K_2CO_3:



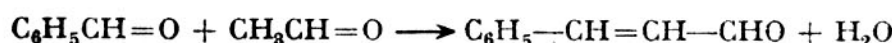
$$3\,CH_2O + H_3C{-}CHO \longrightarrow (HOCH_2)_3C{-}CHO$$

Dacă această condensare se face cu baze mai puternice, de ex. cu $Ca(OH)_2$, are loc simultan şi reducerea grupei aldehidice printr-o reacţie Cannizzaro mixtă (v. p. 700) şi se obţine un tetrol, cu scheletul tetrametil-metanului, numit *pentaeritritol*:



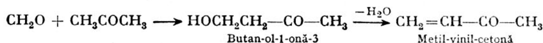
$$(HOCH_2)_3C—CHO + CH_2O + H_2O \longrightarrow (HOCH_2)_4C + HCOOH$$

Aldehidele aromatice, în care grupa CHO este legată de un carbon terţiar, nu se pot condensa între ele, dar se condensează, în prezenţa hidroxizilor alcalini diluaţi, cu aldehide alifatice. La condensarea aldehidelor aromatice nu se pot izola produşii aldolici, prea nestabili, ci numai cei crotonici. Din benzaldehidă şi acetaldehidă se formează *aldehida cinamică*:

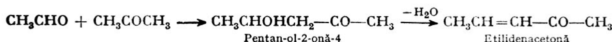


$$C_6H_5CH{=}O + CH_3CH{=}O \longrightarrow C_6H_5—CH{=}CH—CHO + H_2O$$

2. *Condensarea aldehidelor cu cetone* duce la produşi aldolici şi crotonici:

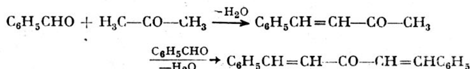


$$CH_2O + CH_3COCH_3 \longrightarrow \underset{\text{Butan-ol-1-onă-3}}{HOCH_2CH_2—CO—CH_3} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Metil-vinil-cetonă}}{CH_2{=}CH—CO—CH_3}$$



$$CH_3CHO + CH_3COCH_3 \longrightarrow \underset{\text{Pentan-ol-2-onă-4}}{CH_3CHOHCH_2—CO—CH_3} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Etilidenacetonă}}{CH_3CH{=}CH—CO—CH_3}$$

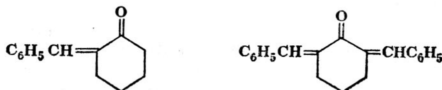
În condensările aldehidelor aromatice nu se pot izola aldolii intermediari; benzaldehida dă cu acetona direct *benzilidenacetona* (benzalacetona), care poate reacţiona cu o a doua moleculă de benzaldehidă, spre a da *dibenzilidenacetona*:



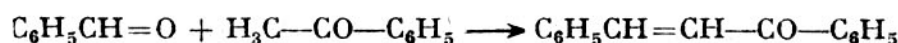
$$C_6H_5CHO + H_3C—CO—CH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH{=}CH—CO—CH_3$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{C_6H_5CHO} C_6H_5CH{=}CH—CO—CH{=}CHC_6H_5$$

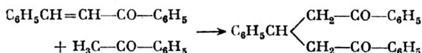
Cu cetone ciclice, cum este ciclohexanona, benzaldehida formează mono- şi dibenzilidenciclohexanona:



Condensările de tip trimolecular sînt mai rare. Ca exemplu vom menţiona condensarea benzaldehidei cu acetofenonă, care duce întîi la benzilidenacetofenonă şi, în prezenţa unui exces de cetonă, la benzilidendiacetofenonă:

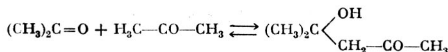


$$C_6H_5CH{=}O + H_3C—CO—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH—CO—C_6H_5$$



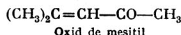
$$\begin{matrix} C_6H_5CH{=}CH—CO—C_6H_5 \\ + H_3C—CO—C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow C_6H_5CH\begin{cases} CH_2—CO—C_6H_5 \\ CH_2—CO—C_6H_5 \end{cases}$$

3. *Condensarea cetonelor între ele.* Cu catalizatori bazici (NaOH, sau $Ca(OH)_2$), la rece, acetona dă un produs de condensare de tip aldolic (un cetol), *diacetonalcoolul*:

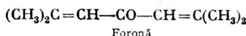


Echilibrul, în cazul acesta, este mult deplasat spre stînga şi amestecul nu conţine, după stabilirea echilibrului, decît cca. 5% diacetonalcool (la 20°).

Prin încălzirea diacetonalcoolului cu mici cantităţi dintr-un acid, el pierde o moleculă de apă şi trece în *oxidul de mesitil*:



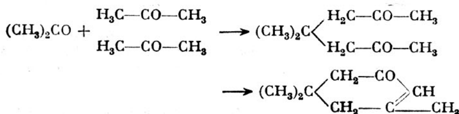
Oxid de mesitil



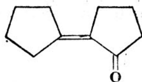
Foronă

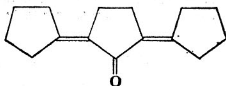
Oxidul de mesitil se obţine şi direct, prin saturarea acetonei cu acid clorhidric gazos. În acest caz se mai formează şi *foronă*, rezultată din condensarea oxidului de mesitil cu o nouă moleculă de acetonă.

Sub acţiunea acidului sulfuric, acetona se transformă în mesitilen (p. 329), o reacţie care se poate considera ca o condensare crotonică între trei molecule de acetonă. În sfîrşit, sub acţiunea etoxidului de sodiu, se formează din acetonă (alături de alţi compuşi), printr-o condensare trimoleculară urmată de o condensare crotonică intramoleculară, *izoforona*:

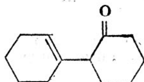


Ciclopentanona se condensează cu ea însăşi, sub acţiunea etoxidului de sodiu, după schema crotonică, şi dă *ciclopentiliden-ciclopentanona* şi *diciclopentiliden-ciclopentanona*:



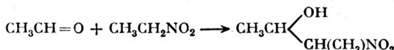


Ciclohexanona se autocondensează în mod similar, dînd însă *ciclohexenil-ciclohexanona*, cu dubla legătură deplasată în inel:



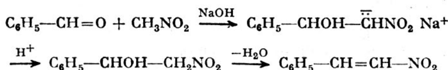
4. *Condensarea aldehidelor cu nitro-derivaţi primari şi secundari.* Grupa nitro activează deosebit de tare atomii de hidrogen de la carbonul învecinat

(v. și p. 676) și prin aceasta face posibilă condensarea cu aldehide. Cu aldehide alifatice se obțin, în cataliză bazică, produși de tip aldolic:

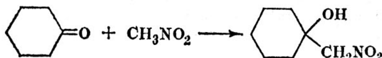


Formaldehida este atît de reactivă încît, de obicei, înlocuiește toți atomii de hidrogen, vecini cu grupa NO_2, prin grupe CH_2OH. Astfel, din formaldehidă și nitrometan se obține tri-(hidroximetil)-nitrometan, $(HOCH_2)_3CNO_2$. Trinitratul acestui compus este un exploziv puternic (comparați cu p. 505).

Condensarea aldehidelor aromatice, de ex. a benzaldehidei, cu nitrometan, în prezența hidroxidului de sodiu, are loc după tipul aldolic, iar produsul se obține sub forma combinației sodate. Prin acidularea acesteia se formează nitro-alcoolul liber, care însă este nestabil și elimină apă, trecînd în *ω-nitrostiren:*



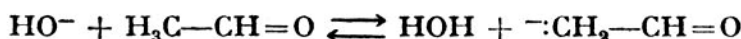
Cetonele se condensează în mod similar cu nitro-derivații alifatici, de ex. ciclohexanona cu nitrometan:



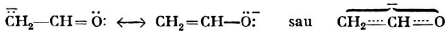
5. *Mecanismul condensărilor aldehidelor și cetonelor. a. Reversibilitatea reacțiilor.* După cum s-a spus mai sus, reacțiile de condensare sînt reversibile. În prezența catalizatorilor acizi sau bazici, aldehida crotonică adiționează apă trecînd în aldol. În anumite condiții, acesta regenerează aldehida sau cetona inițială.

b. Condensarea aldolică în cataliză bazică. Reacția poate avea loc în apă sau în dizolvanți neapoși, cu hidroxizi alcalini, alcoxizi, amine etc. drept catalizatori. Vom considera o condensare aldolică în soluție apoasă; în acest caz singurul catalizator este ionul hidroxil.

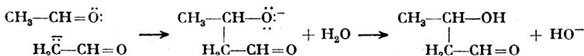
Măsurătorile cinetice arată că viteza de reacție crește cu concentrația ionului hidroxil. Ionul hidroxil ia deci parte la reacție. Conform teoriei catalizei prin acizi și baze (p. 216), catalizatorul bazic acționează asupra unuia dintre reactanți, în cazul de față asupra componentei metilenice, care îi cedează un proton transformîndu-se într-un carbanion. În cazul acetaldehidei, reacția va fi:



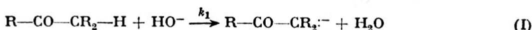
Carbanionii de acest fel sînt stabilizați prin conjugare și, datorită acestui fapt, pot exista într-o oarecare concentrație (foarte mică, acetaldehida fiind un acid foarte slab) în soluție:



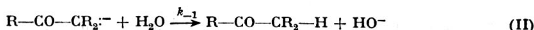
Carbanionul se adiționează la componenta carbonilică (în acest caz tot acetaldehidă). Noul carbanion rezultat acceptă un proton de la dizolvant și dă produsul de reacție, regenerînd catalizatorul:



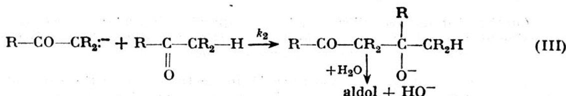
c. Cinetica condensării aldolice. Conform acestei teorii, condensarea aldolică este o succesiune de reacţii, care pentru cazul general se pot formula astfel (R = alchil, aril sau H):



$$R{-}CO{-}CR_2{-}H + HO^- \xrightarrow{k_1} R{-}CO{-}CR_2{:}^- + H_2O \qquad (I)$$



$$R{-}CO{-}CR_2{:}^- + H_2O \xrightarrow{k_{-1}} R{-}CO{-}CR_2{-}H + HO^- \qquad (II)$$



(III)

Aplicînd *metoda stării staţionare*, se ajunge la următoarea ecuaţie de viteză globală a formării aldolului (analoagă ecuaţiei 25, p. 165):

$$\frac{d[\text{aldol}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [R{-}CO{-}CR_2H]^2 [HO^-]}{k_{-1} + k_2 [R{-}CO{-}CR_2H]} \qquad (1)$$

Vom examina acum diferitele cazuri prevăzute de teoria stării staţionare, spre a vedea în ce măsură această teorie şi teoria catalizei prin acizi şi baze coincid cu observaţiile şi măsurătorile experimentale:

Cazul 1: $k_{-1} \ll k_2[RCOCR_2H]$. Viteza cu care intermediarul (carbanionul) reacţionează cu componenta carbonilică este mult mai mare decît viteza de retransformare a carbanionului în componenta metilenică. k_{-1} poate fi neglijat şi ecuaţia 1 devine (v. şi ecuaţia 26, p. 166):

$$\frac{d[\text{aldol}]}{dt} = k\,[RCOCR_2H]\,[HO^-] \qquad (2)$$

Reacţia lentă, determinantă de viteză, este deci reacţia I: formarea carbanionului în reacţia dintre componenta metilenică şi catalizatorul bazic (reacţia de ionizare).

Cazul acesta este întîlnit în condensarea aldolică a acetaldehidei. Viteza de formare a aldolului este redată aproape exact de ecuaţia 2 (cu excepţia unor abateri minore datorite probabil hidratării parţiale a acetaldehidei) (R. P. Bell, 1937). În conformitate cu ecuaţia 2, viteza de reacţie este direct proporţională cu concentraţia catalizatorului şi a acetaldehidei, fiind de ordinul I faţă de fiecare din ele.

Potrivit acestei reprezentări despre mersul reacţiei, carbanionul reacţionează numai cu componenta carbonilică (reacţia III; reacţia II practic nu are loc). Ipoteza aceasta a putut fi verificată pe o cale independentă: efectuîndu-se condensarea aldolică a acetaldehidei în D_2O, se constată (atunci cînd $[CH_3CHO]$ este mare) că nu se încorporează deuteriu în produsul de reacţie (K. F. Bonnhoeffer, 1938). Dacă o parte din carbanioni ar dispărea prin reacţie cu dizolvantul (reacţia II), s-ar forma CH_2DCHO şi aldolul provenit din această aldehidă ar conţine deuteriu. Fenomenul acesta are loc efectiv, dacă se realizează condensarea aldolică la concentraţii foarte mici de acetaldehidă: cu cît $[CH_3CHO]$ este mai mică, devine mai probabilă o reacţie a sa cu dizolvantul. În realitate s-a observat o încorporare a deuteriului în aceste condiţii (Bell, 1958) şi totodată cinetica reacţiei devine intermediară între ordinele I şi II (A. Broche şi R. Gibert, 1955).

Cazul 2: $k_{-1} \gg k_2[RCOCR_2H]$. Viteza reacţiei III prin care carbanionul reacţionează cu componenta carbonilică este mică în raport cu viteza reacţiei în care carbanionul dispare reversibil (reacţia II). Reacţia determinantă de viteză este III. Acest caz se întîlneşte în reacţiile în care

componenta carbonilică are reactivitate mică (de ex. este o cetonă) și a fost găsit la condensarea acetonei cu ea însăși, ducînd la diacetonalcool (p. 681). Ecuația cinetică, stabilită experimental, concordă cu următoarea, prevăzută de teorie (v. ecuația 27, p. 166) (V. K. La Mer, 1935; F. H. Westheimer, 1938):

$$\frac{d\,[\text{diacetonalcool}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}\,[CH_3COCH_3]^2\,[HO^-]$$

În condensările de acest tip, viteza de reacție este determinată de concentrația la echilibru a carbanionului (v. ecuația 29, p. 166).

Cazul 3: Vitezele reacțiilor II și III sînt aproximativ egale; ecuația diferențială 1 nu se poate simplifica și ordinul de reacție global este fracționar (v. ecuația 30, p.167). Condensarea aldolică a izobutiraldehidei are probabil o asemenea cinetică.

d. Condensarea aldolică în cataliză acidă. În reacțiile de acest tip, catalizatorul acționează atît asupra componentei carbonilice, cît și asupra componentei metilenice.

Grupa carbonil adiționează un proton cedat de catalizatorul acid:

$$R_2C{=}\ddot{O}{:} + H^+ \longrightarrow \underset{\text{Ia}}{R_2C{=}\overset{+}{\ddot{O}}{-}H} \longleftrightarrow \underset{\text{Ib}}{R_2\overset{+}{C}{-}\ddot{O}{-}H}$$

Produsul de adiție astfel format are o densitate de electroni micșorată la atomul de carbon al grupei CO și este, prin aceasta, mai reactiv față de reactanții nucleofili decît compusul carbonilic în absența catalizatorului.

Pe de altă parte, sub influența acidului, componenta metilenică se transformă într-un *enol* (v. vol. II, „Tautomeria"):

$$R{-}\overset{:O:}{\overset{\|}{C}}{-}CHR_2 + H^+ \longrightarrow R{-}\overset{:\ddot{O}-H}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}{-}CHR_2 \longrightarrow R{-}\overset{O-H}{\overset{|}{C}}{=}CR_2 + H^+$$

În reacția de condensare, ionul I acționează prin atac electrofil asupra dublei legături din enol (R = H, alchil sau aril):

$$R{-}\overset{O-H}{\overset{|}{C}}{=}CR_2 + R_2\overset{+}{C}{-}O{-}H \longrightarrow R{-}\overset{O-H}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}{-}\underset{R_2C-O-H}{\underset{|}{CR_2}} \longrightarrow R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{R_2C-OH}{\underset{|}{CR_2}} + H^+$$

e. Eliminarea apei din aldoli, pentru a da naștere produsului de condensare crotonică, decurge, în cataliză acidă, printr-un mecanism E1 (v. p. 195):

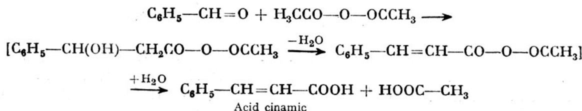
$$R{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}H}{-}CH_2{-}COR' \xrightarrow{+H^+} R{-}\overset{^+OH_2}{\overset{|}{C}H}{-}CH_2{-}COR' \xrightarrow[-H^+]{-H_2O} RCH{=}CH{-}COR'$$

Unele condensări în cataliză bazică duc direct la produsul crotonic, fără să fie posibilă izolarea aldolului:

$$R{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}H}{-}CH_2{-}COR' \quad HO^- \longrightarrow R{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}H}{-}\ddot{C}H{-}COR' \quad HOH \longrightarrow HO^- \quad HOH \quad R{-}CH{=}CH{-}COR'$$

Reacţiile de acest tip se petrec mai uşor atunci cînd R este o grupă vinil sau aril, care se conjugă cu noua dublă legătură formată, stabilizînd astfel molecula.

6. *Condensarea aldehidelor cu acizii organici şi cu derivaţii lor. a.* Prin încălzirea benzaldehidei cu anhidridă acetică şi acetat de sodiu se formează *acidul fenilacrilic (acid cinamic)* (W. H. Perkin, 1877). În această condensare, rolul componentei metilenice revine anhidridei acetice. Intermediar apare un produs de tip aldolic neizolabil, care dă, prin eliminare de apă, o anhidridă mixtă a acidului cinamic cu acidul acetic. Aceasta este produsul propriu-zis al reacţiei, dar ea nu este izolabilă fiindcă se hidrolizează imediat, la tratare cu apă, dînd acidul liber:

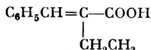


$$C_6H_5—CH{=}O + H_3CCO—O—OCCH_3 \longrightarrow$$

$$[C_6H_5—CH(OH)—CH_2CO—O—OCCH_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5—CH{=}CH—CO—O—OCCH_3]$$

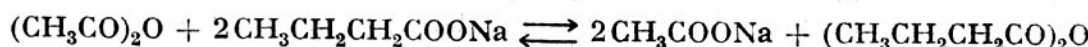
$$\xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{Acid cinamic}}{C_6H_5—CH{=}CH—COOH} + HOOC—CH_3$$

Mecanismul condensării Perkin a fost obiectul unei lungi controverse, fiindcă nu era clar care dintre cei doi reactivi prezenţi, anhidrida acidului sau sarea de sodiu, joacă rolul componentei metilenice în reacţie. Prima părere a fost susţinută de Perkin şi de alţi autori, cea din urmă de R. Fittig. S-a căutat să se lămurească problema, înlocuind acetatul de sodiu prin butirat de sodiu, $CH_3CH_2CH_2COONa$. Se obţine astfel un amestec de acid cinamic şi acid etilcinamic:



$$C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}—COOH$$

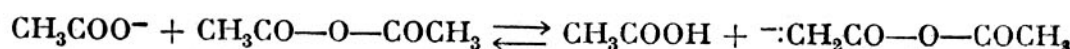
Acelaşi amestec se obţine însă şi atunci cînd se lucrează cu anhidridă butirică şi acetat de sodiu, fiindcă se stabileşte un echilibru între sărurile de sodiu şi anhidride:



$$(CH_3CO)_2O + 2\,CH_3CH_2CH_2COONa \rightleftarrows 2\,CH_3COONa + (CH_3CH_2CH_2CO)_2O$$

Prin asemenea experienţe nu se poate decide dacă reacţionează sarea sau anhidrida acidului carboxilic (Ch. R. Hauser, 1939).

S-a putut însă stabili că anhidrida este componenta metilenică, în condensarea Perkin, înlocuind acetatul de sodiu prin carbonat de potasiu (care catalizează reacţia în timp mult mai scurt şi dă un randament mai mare) şi chiar prin piridină (P. Kalnin, 1928). S-a tras de aici concluzia că acetatul de sodiu sau mai exact ionul de acetat are numai rolul unui catalizator bazic, care formează cu anhidrida un carbanion:



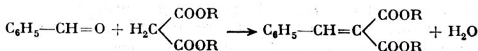
$$CH_3COO^- + CH_3CO—O—COCH_3 \rightleftarrows CH_3COOH + {}^-{:}CH_2CO—O—COCH_3$$

Acesta reacţionează apoi cu aldehida, după mecanismul condensării aldolice în cataliză bazică.

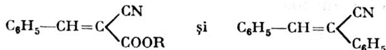
Dealtfel, potrivit teoriei electronice, ionul de acetat nu poate avea decît o tendinţă redusă de a forma un carbanion, $^-{:}CH_2COO^-$, fiindcă sarcina negativă întreagă de la grupa COO^- se opune eliminării unui proton de la grupa CH_3 vecină. Dimpotrivă, grupele CO din anhidridă activează protonii de la grupele CH_3 vecine (deşi această activare este mai slabă decît aceea produsă de grupele CO ale aldehidelor sau cetonelor, din cauza conjugării interne specifice a derivaţilor carboxilului; v. p. 748).

b. Condensări cu compuşi cu „metilen activ". Aldehidele se condensează deosebit de uşor cu derivaţi funcţionali ai acizilor conţinînd o grupă CH_2 activată (acidificată) de vecinătatea a două grupe atrăgătoare de electroni

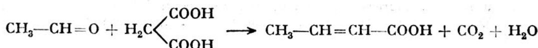
ca COOR, CN sau de una din aceste grupe şi o grupă aril. Astfel, din benzaldehidă şi ester malonic, în prezenţa piperidinei, se obţine *esterul benzilidenmalonic* ($R = C_2H_5$):



Esterul acidului cianacetic, $NCCH_2COOR$ şi cianura de benzil, $C_6H_5CH_2CN$, dau produşi similari:



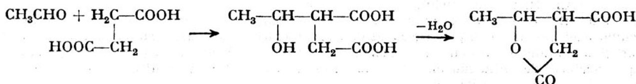
c. Condensări decarboxilante cu acid malonic. Aldehidele alifatice nu suportă condiţiile energice ale reacţiei Perkin; ele pot fi însă condensate în condiţii blînde cu acid malonic, la temperatură joasă. În cursul reacţiei are loc şi decarboxilarea acidului malonic. Drept catalizatori servesc amine terţiare şi secundare (piridină, piperidină, dietilamină) (E. Knoevenagel, 1894). Din acetaldehidă şi acid malonic se obţine *acidul crotonic:*



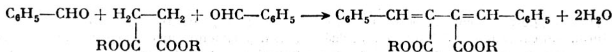
Mecanismul acestei reacţii comportă probabil ca intermediar carbanionul provenit din decarboxilarea acidului malonic (v. p. 761).

d. Condensarea acidului succinic, $HOOCCH_2CH_2COOH$, şi a esterilor săi cu aldehide şi cu cetone duce la derivaţi deosebiţi, după condiţiile în care se lucrează.

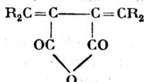
Prin condensarea acidului succinic liber cu aldehide alifatice, în prezenţa anhidridei acetice, se obţin lactone provenite din hidroxi-derivatul de tip aldolic (hidroxi-acidul), format primar. Cu acetaldehidă se formează, în această reacţie, *acidul metilparaconic:*



Prin condensarea esterului acidului succinic, cu aldehide sau cetone, în prezenţa etoxidului de sodiu, se formează, printr-o dublă condensare de tip crotonic, derivaţi ai acidului butadiendicarboxilic numit şi *acid fulgenic:*



Anhidridele interne ale acidului fulgenic poartă numele de *fulgide* (H. Stobbe, 1908):

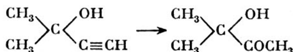


Fulgidele aromatice sînt colorate galben pînă la roşu, după numărul radicalilor aromatici R, din moleculă. Culoarea fulgidelor se închide la încălzire şi revine la nuanţa iniţială la răcire (termocromie).

7. *Condensări cu hidrocarburi. a.* Hidrocarburile conţinînd atomi de hidrogen reactivi, ce pot fi înlocuiţi cu metale, se condensează cu aldehidele şi cetonele, după schema aldolică, respectiv crotonică, în prezenţa hidroxizilor sau alcoxizilor alcalini. În această categorie se numără, în primul rînd, ciclopentadiena, indenul şi fluorenul, care dau, după cum s-a arătat (p. 317), *fulvene.* Componenta metilenică activă, în aceste reacţii, este anionul ciclopentadienic (p. 317), iar mecanismul este cel descris mai sus pentru condensarea aldolică în cataliză bazică.

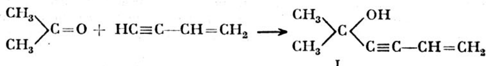
b. Importantă este condensarea acetilurilor de sodiu, calciu sau a magnezienilor acetilenici, cu aldehide sau cetone, după Favorski (v. p. 290). Reacţia are loc, cel mai bine, în soluţie de amoniac lichid la —30°. Şi aici intermediarul este anionul alchinic.

Alcoolii alchinici astfel obţinuţi pot servi ca punct de pornire în numeroase sinteze. Prin hidrogenarea parţială a grupei alchinice se obţin alcooli alchenici (v. p. 294). Adiţia apei, sub acţiunea catalizatorului de sulfat de mercur în acid sulfuric diluat, duce la hidroxi-cetone:

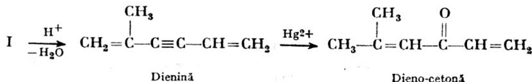


Încălzirea alcoolilor alchinici cu acid formic de 90% sau cu acid oxalic $(+ 2H_2O)$ duce la cetone α,β-nesaturate:

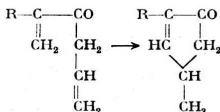
Vinilacetilena (p. 289) se condensează deosebit de uşor cu cetone, în soluţie eterică în prezenţă de KOH (I. N. Nazarov, 1936):



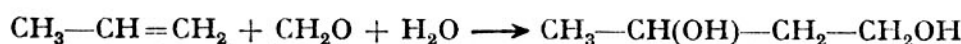
Carbinolii I, astfel obţinuţi, dau prin tratare cu anhidridă acetică şi o urmă de acid sulfuric *dienine*, în timp ce catalizatorul mercuric de hidratare a triplei legături îi transformă în *dienocetone :*



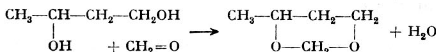
Unele dieno-cetone, obținute pe calea descrisă mai sus, se ciclizează ușor prin tratare cu acid fosforic sau formic dînd *ciclopentenone:*



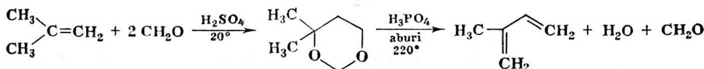
c. Formaldehida în soluție apoasă se condensează cu *alchenele*, în prezența unor mici cantități de acid mineral (H_2SO_4, HCl), dînd 1,3-dioli (H. J. Prins, 1917):



Un neajuns al acestei reacții este formarea de acetali interni (1,3-dioxani) ca produși secundari:

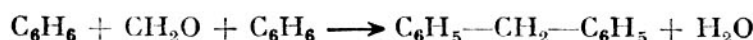


Reacția aceasta stă la baza unei sinteze tehnice a izoprenului. Prin condensarea izobutenei cu formaldehidă se obține un 1,3-dioxan, care se hidrolizează apoi cu acid fosforic:



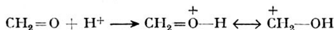
Izobutenă Izopren

d. Aldehidele se condensează cu hidrocarburi aromatice în prezența acidului sulfuric de concentrație mijlocie. Din formaldehidă și benzen se obține *difenilmetanul*:

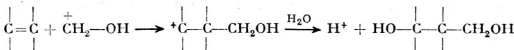


Din benzaldehidă și benzen se formează *trifenilmetanul.*

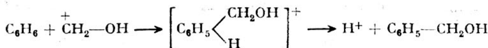
Mecanismul condensării aldehidelor cu alchene și cu hidrocarburi aromatice, în cataliză acidă, este diferit de al condensărilor cu hidrocarburi în cataliză bazică, descrise mai sus. Prin legarea unui proton la atomul de oxigen al grupei carbonil se formează un carbocation:



Acesta reacționează apoi, după schemele cunoscute, cu alchene:

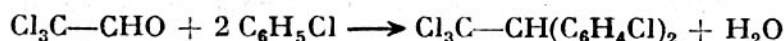


sau cu hidrocarburi aromatice:



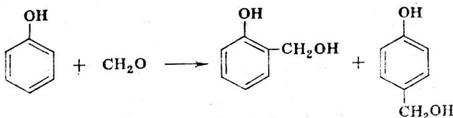
Alcoolul benzilic care ia astfel naștere nu este izolabil de obicei, căci se condensează, în condițiile reacției, cu o nouă moleculă de hidrocarbură aromatică. În prezența unui mare exces de HCl, se formează, în această reacție, o clorură de benzil, $ArCH_2Cl$ (v. p. 332).

Prin condensarea cloralului cu clorbenzen, în prezența acidului sulfuric, se obține 1,1,1-triclor-2,2-bis-(*p*-clorfenil)-etan, un insecticid eficace, cunoscut sub numele de DDT:

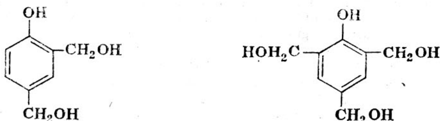


$$Cl_3C{-}CHO + 2\,C_6H_5Cl \longrightarrow Cl_3C{-}CH(C_6H_4Cl)_2 + H_2O$$

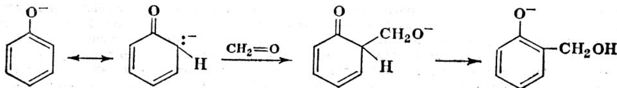
8. *Condensări cu fenoli. a.* Fenolii se condensează foarte ușor cu aldehidele alifatice, în soluție apoasă, slab alcalină, la rece. Fenolul reacționează astfel cu formaldehida și dă *alcoolii o-hidroxibenzilic (saligenina)* și *p-hidroxibenzilic*:



Cu un exces de aldehidă pot intra în moleculă două sau trei resturi hidroximetilice:

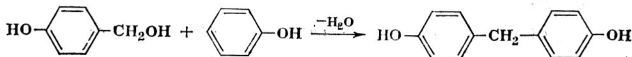


Mecanismul acestor reacții prezintă o mare asemănare cu al condensării aldolice bazice:



Condensările catalizate de acizi, descrise mai jos, decurg prin intermediarul $^+CH_2OH$, la fel ca în cazul hidrocarburilor aromatice.

b. Cu mici cantități de acid diluat (HCl), tot la rece, alcoolii hidroxibenzilici, formați întîi, reacționează cu o nouă moleculă de fenol, dînd *dihidroxi-difenilmetani.* Condensarea are loc în pozițiile *orto* și *para*:



La fel reacționează și alți fenoli (cresolii, resorcina) și alte aldehide.

c. Reacția de condensare dintre fenol și formaldehidă (descoperită de A. Baeyer, 1872) duce, cînd este efectuată în condiții puțin mai energice,

la produşi macromoleculari, răşini sintetice de mare valoare tehnică, numite *bachelite* sau *fenoplaste* (L. H. Baeckeland, 1907).

Macromoleculele acestor răşini iau naştere prin reacţii de *policondensare*, spre deosebire de produşii macromoleculari descrişi mai înainte, cum sînt polistirenul şi policlorura de vinil, care se formează prin polimerizare.

Răşini fenolice tehnice. Se disting două tipuri de răşini fenolice tehnice, diferind prin catalizatorul utilizat: bazic sau acid.

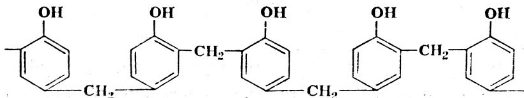
1. În procedeele cu catalizator bazic, amestecul de fenol şi formaldehidă (raportul molar de fenol : formaldehidă, cca. 1 : 1; formaldehida în soluţie de 40%) se încălzeşte împreună cu catalizatorul (NaOH), în vase închise, pînă începe reacţia, apoi se răceşte, pentru a evita un mers prea violent. Lichidul vîscos care se depune se separă de apă în vid, la 80°, obţinîndu-se la răcire o masă sticloasă, galbenă sau brună, uşor de pulverizat. Răşina aceasta, numită *resol* sau bachelită A, se topeşte la 70—100° şi este solubilă în acetonă. Prin încălzire timp de cîteva minute, la cca. 150°, resolul se solidifică, transformîndu-se ireversibil în produsul final de condensare, *resita* sau bachelita C. Aceasta nu se topeşte la încălzire (peste 300° se carbonizează fără a se înmuia) şi nu se dizolvă în nici un dizolvant. Se distinge şi un produs de condensare intermediar, *resitolul* sau bachelita B, care nu mai este complet solubil, dar este încă termoplastic. Cei trei produşi, resolul, resitolul şi resita nu sînt combinaţii definite, ci reprezintă trei stadii, mai mult sau mai puţin înaintate, ale produsului reacţiei de condensare.

În practică, resolul fin pulverizat este amestecat cu materiale de umplutură: făină de lemn (37—40%), azbest, sulfat de bariu etc. şi cu coloranţi. Această „pulbere de presare" se poate conserva. Prin comprimare în forme încălzite, resolul se topeşte întîi, apoi se solidifică prin autocondensare, transformîndu-se în produsul finit; resita joacă deci rolul unui liant între particulele umpluturii. O altă formă de utilizare este aceea de materiale laminate. Se impregnează foi de hîrtie sau pînză cu o soluţie de resol în alcool, iar acestea se supun, după îndepărtarea dizolvantului şi aşezarea lor în straturi de grosimea dorită, procesului de solidificare la cald. Se obţin astfel materiale cu o foarte bună rezistenţă mecanică ce servesc la fabricarea de roţi dinţate, lagăre pentru maşini grele, materiale izolante electrice etc.

2. Procedeele cu catalizator acid (H_2SO_4, în proporţie mică) duc la o răşină, *novolacul*, solubilă şi fuzibilă ca şi resolul, dar deosebindu-se de acesta prin faptul că nu se întăreşte la încălzire. Din cauza acestei proprietăţi a produsului, reacţia de formare a novolacului este mai uşor de condus, căci nu există pericolul ca această reacţie să meargă prea departe în prima fază, sau ca produsul să se solidifice în timpul amestecării cu alte substanţe. Pentru obţinerea pulberii de presare, se amestecă apoi novolacul cu aceleaşi materiale ca resolul, dar i se mai adaugă şi hexametilentetramină (v. mai departe, p.692), o substanţă care la încălzire se comportă întocmai ca formaldehida, desăvîrşind procesul de condensare. Produsul final este în totul identic resitei.

Se fabrică, de asemenea, o *bachelită pentru turnat în forme*, folosindu-se la condensarea fenolului cu formaldehida (catalizator NaOH) un exces de formaldehidă, la temperatură joasă (20°). În aceste condiţii, răşina formată rămîne dizolvată în apă. Se neutralizează apoi catalizatorul cu acid lactic şi se evaporă soluţia în vid, obţinîndu-se bachelită lichidă de consistenţa mierii. Aceasta se toarnă în forme, iar solidificarea se face în etuvă, la cca. 80° (3—7 zile). Se pot obţine astfel obiecte de forme mult mai complicate şi de dimensiuni mai mari decît prin procedeul presării pulberii.

Structura bachelitei. Novolacul se compune din molecule de fenol unite între ele în poziţiile *orto* sau *para*, prin grupe CH_2, întocmai ca în dihidroxi-difenilmetanul formulat mai sus. Novolacul are o greutate moleculară mică (300—1300), iar moleculele sale sînt filiforme sau numai puţin ramificate. Aşa se explică proprietăţile termoplastice ale acestui produs, comparabile cu ale răşinilor vinilice.



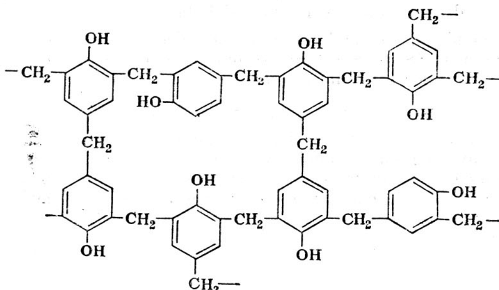
Novolac (reprezentat schematic)

Resolul are o structură asemănătoare cu a novolacului, dar nucleele sale mai conțin grupe CH_2OH în pozițiile *orto* și *para* față de hidroxil. Asemenea grupe intră în moleculele fenolilor, sub influența catalizatorilor bazici, precum s-a arătat mai sus în cazul fenolului simplu, nu însă sub influența catalizatorilor acizi. Grupele acestea contribuie la procesul final de transformare a resolului în resită, eliminînd apă cu nucleele fenolice ale macromoleculelor vecine, întocmai ca în reacția alcoolului *p*-hidroxibenzilic cu fenolul, formulată la pagina 689.

Așa se explică faptul că resolul se solidifică la încălzire fără intervenția unui agent străin, în timp ce novolacul necesită pentru aceasta hexametilentetramină, o substanță care furnizează grupele CH_2 ce unesc macromoleculele de novolac în molecula finală a resitei.

Rășinile de turnare solubile în apă sînt construite după același principiu ca resolul, au însă grade de polimerizare mai mici și se compun probabil, în mare măsură, din alcoolii hidroxi-benzilici și din derivații monociclici ai fenolului, conținînd două și trei grupe CH_2OH, formulați la pagina 689.

Moleculele finale de resită pot fi reprezentate schematic prin alăturata formulă, pe care trebuie să ne-o închipuim continuată în spațiu în toate direcțiile, fără regularitate precisă:



După cum se vede, resita are o macromoleculă tridimensională, în care multe molecule de fenol (toate cele care asigură legătura dintre catene) sînt condensate în toate trei pozițiile (*o*-, *o*- și *p*-). În novolac și în resol moleculele sînt condensate numai în două poziții. Infuzibilitatea, insolubilitatea, lipsa oricărei tendințe de îmbibare cu dizolvanți și marea rezistență mecanică și chimică a resitei se explică prin această structură tridimensională.

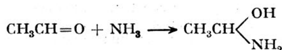
Din cele spuse mai sus, rezultă că, pentru a obține rășini fenolice, cu proprietatea de a se solidifica, nu se pot utiliza decît fenoli care au toate cele trei poziții reactive (*o*-, *o*- și *p*-) libere. Dintre omologii metilați ai fenolului, numai *m*-cresolul îndeplinește această condiție și, în realitate, numai el formează rășini solidificabile. *p*- și *o*-Cresolii, care nu au decît două poziții reactive libere, nu pot forma decît produși de tipul novolacului, nesolidificabili.

Avantajoase pentru fabricarea lacurilor sînt rășinile obținute prin condensarea cu formaldehidă a fenolilor alchilați superiori, de ex. terț-butilfenolul, octilfenolul și *p*-fenilfenolul. Aceste rășini sînt solubile în dizolvanții organici și în uleiul de in și formează filme flexibile și rezistente.

d. 2,2-*Bis-(p-hidroxifenil)-propanul* (bisfenol, dian) se obține prin condensarea fenolului cu acetona, în prezența acidului clorhidric concentrat sau a acidului sulfuric de 70%. Substanța (cristale cu p. t. 157°) servește la fabricarea *rășinilor epoxi*, care se obțin prin condensarea sa cu epiclorhidrină.

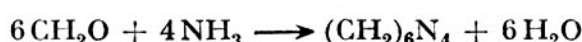
Condensări cu compuşi azotaţi. Amoniacul, aminele primare şi cele secundare reacţionează cu aldehidele şi cetonele după o schemă formal asemănătoare cu a condensărilor aldolice, crotonice şi trimoleculare. În aceste reacţii se creează legături C—N.

1. *Condensări cu amoniacul. a.* Prin introducerea unui curent de amoniac uscat în soluţia eterică a acetaldehidei, la rece, se formează un precipitat cristalizat de *acetaldehid-amoniac:*

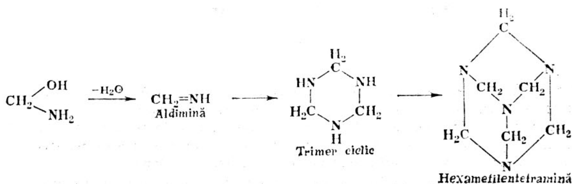


Structura acestei substanţe este desigur mai complicată decît cea indicată aici, fiindcă greutatea moleculară este de trei ori mai mare. Totuşi, legătura dintre molecule este slabă, căci, prin tratare cu acizi diluaţi, acetaldehid-amoniacul se descompune, regenerînd aldehida.

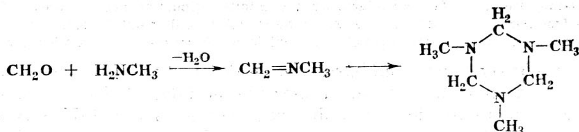
b. Formaldehida se condensează cu amoniacul dînd *hexametilentetramina* (A. M. Butlerov, 1860). Substanţa se obţine cristalizată la evaporarea unui amestec al soluţiilor celor două componente:



Mecanismul reacţiei este probabil următorul: în prima fază se formează o substanţă analoagă cu acetaldehid-amoniacul, care prin deshidratare dă o aldimină nestabilă. Aceasta se polimerizează trecînd într-un trimer ciclic, care, în sfîrşit, reacţionează mai departe cu trei molecule de formaldehidă şi una de amoniac:



Prin condensarea formaldehidei cu amine primare se obţine un trimer ciclic analog celui de mai sus, care însă nu se poate condensa mai departe, fiindcă la azot nu mai există atomi de hidrogen înlocuibili:



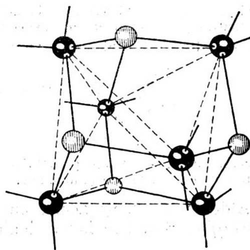
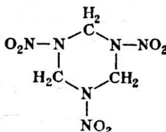


Fig. 67. Configuraţia spaţială a moleculei de hexametilentetramină, determinată cu ajutorul razelor X. Sferele negre înfăţişează atomii de C, cele haşurate atomii de N. (Aşezarea atomilor este aceeaşi ca în adamantan, p. 246.)

Prin încălzirea acetaldehid-amoniacului la 150° se obţine o hexaetilidentetramină, analoagă cu hexametilentetramina.

Exactitatea formulei hexametilentetraminei a fost verificată cu ajutorul razelor X. După cum se vede din figura 67, molecula are o configuraţie spaţială fără tensiune.

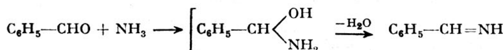
Hexametilentetramina formează cristale, uşor solubile în apă, descompunîndu-se la încălzire fără a se topi. Serveşte ca medicament, sub numele de *urotropină*, şi la fabricarea bachelitei. Din hexametilentetramină se obţine



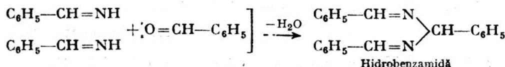
Ciclotrimetilen-trinitramidă

prin nitrare *ciclotrimetilen-trinitramida* sau *hexogenul*, un exploziv de mare putere. Nitrarea are ca efect, în acest caz, eliminarea din moleculă a trei grupe metilenice şi a unui atom de azot.

c. Aldehidele aromatice reacţionează cu amoniacul în mod puţin deosebit de cele alifatice. Din benzaldehidă se obţine *hidrobenzamida*, a cărei formare se explică prin apariţia intermediară a unui produs de tipul aldehid-amoniacului şi a unei aldimine, ambele neizolabile:



$$C_6H_5—CHO + NH_3 \longrightarrow \left[C_6H_5—CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right. \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5—CH{=}NH$$

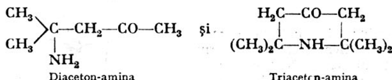


$$\left.\begin{matrix}C_6H_5—CH{=}NH\\C_6H_5—CH{=}NH\end{matrix} + O{=}CH—C_6H_5\right] \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}C_6H_5—CH{=}N\\C_6H_5—CH{=}N\end{matrix}\!\!>CH—C_6H_5$$

Hidrobenzamidă

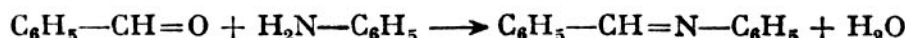
Ca şi produşii de condensare ai aldehidelor alifatice, hidrobenzamida se hidrolizează uşor cu acizi diluaţi, regenerînd aldehida (v. şi comportarea aldiminelor la hidroliză, p. 664).

d. Din acetonă şi amoniac se formează doi compuşi:



Diaceton-amina ia naştere probabil din diacetonalcool sau oxid de mesitil şi amoniac, iar triaceton-amina din foronă şi amoniac.

2. Aldehidele reacţionează cu aminele primare, dînd *azometinele* sau *bazele Schiff* (1864). Din benzaldehidă şi anilină se obţine benzilidenanilina:

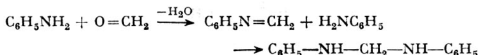


$$C_6H_5—CH=O + H_2N—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—CH=N—C_6H_5 + H_2O$$

Reacţia are loc uşor, prin simpla amestecare a substanţelor sau a soluţiilor lor. Produşii sînt stabili numai cînd provin din aldehide şi amine aromatice (şi se numesc, în acest caz, şi *anili*). Bazele Schiff, rezultate din amine şi aldehide alifatice, se polimerizează extrem de uşor, dînd un trimer ciclic (v. mai sus formularea reacţiei dintre formaldehidă şi metilamină).

La fel, prin condensarea aldehidelor alifatice cu amine aromatice, de ex. a formaldehidei cu anilină, se obţine o bază Schiff, $C_6H_5—N=CH_2$, neizolabilă în stare pură, fiindcă se transformă spontan în trimerul ciclic, cristalin, *anhidro-formaldehidanilina*.

Dacă în condensarea de mai sus se schimbă proporţia reactivilor, şi anume se întrebuinţează doi moli de amină la unul de aldehidă, se produce o condensare trimoleculară şi se formează *difenil-diaminometanul* (metilendianilina):

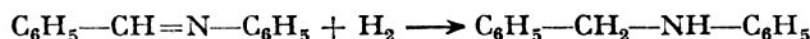


$$C_6H_5NH_2 + O=CH_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5N=CH_2 + H_2NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—NH—CH_2—NH—C_6H_5$$

Dimpotrivă, prin condensarea anilinei cu un exces de formaldehidă (1,1—1,3 moli, în prezenţă de catalizatori acizi), se obţin *răşini de anilină* macromoleculare, asemănătoare cu bachelita.

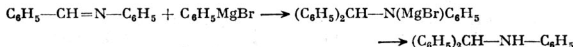
Cetonele se condensează mai greu cu aminele primare şi uneori sînt necesari catalizatori energici (HCl, $ZnCl_2$).

Reacţiile bazelor Schiff sînt, în multe privinţe, asemănătoare cu ale aldehidelor şi cetonelor: prin reducere cu zinc şi acid acetic, sau catalitic, aceşti compuşi trec în amine secundare:



$$C_6H_5—CH=N—C_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5—CH_2—NH—C_6H_5$$

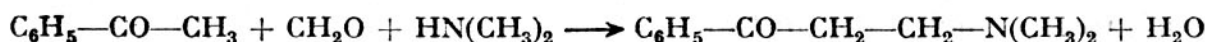
De asemenea, bazele Schiff adiţionează acid cianhidric, bisulfit de sodiu şi compuşi organo-magnezieni:



$$C_6H_5—CH=N—C_6H_5 + C_6H_5MgBr \longrightarrow (C_6H_5)_2CH—N(MgBr)C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2CH—NH—C_6H_5$$

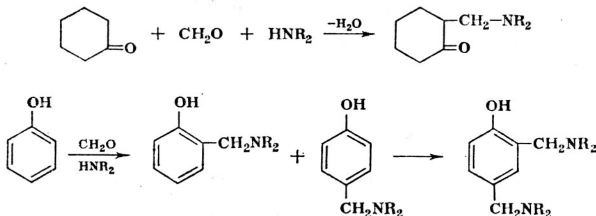
Bazele Schiff se hidrolizează prin încălzire cu acizi diluaţi.

3. *Reacția Mannich* (1917). Formaldehida se condensează cu amine secundare (dimetilamină, dietilamină sau piperidină) și cetone (conținînd grupe CH_3, CH_2 sau CH) și dă β-aminocetone, de ex.:

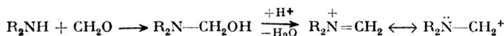


$$C_6H_5—CO—CH_3 + CH_2O + HN(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5—CO—CH_2—CH_2—N(CH_3)_2 + H_2O$$

Reacția decurge extrem de ușor, în soluție apoasă sau alcoolică, la temperatură joasă și este catalizată de acizi (HCl). Aminele secundare pot fi înlocuite prin amine primare sau chiar prin amoniac; formaldehida poate fi înlocuită, în unele cazuri speciale, prin acetaldehidă sau benzaldehidă. În locul cetonelor se pot condensa, după aceeași schemă, aldehide, esteri, nitrili, fenoli și diferiți compuși heterociclici. Reacția are numeroase și foarte variate aplicații sintetice:



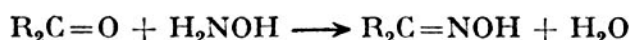
Mecanismul reacției Mannich nu a fost încă exact stabilit. Este probabil că se formează intermediar o hidroximetil-amină, care se transformă, sub influența catalizatorului acid, într-o sare de metilen-amoniu:



$$R_2NH + CH_2O \longrightarrow R_2N—CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{+H^+} R_2\overset{+}{N}{=}CH_2 \longleftrightarrow R_2\ddot{N}—CH_2^+$$

Aceasta se condensează apoi cu forma enolică a cetonelor, după mecanismul condensării aldolice în cataliză acidă (p. 684).

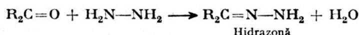
4. *Hidroxilamina* se condensează ușor cu derivații carbonilici dînd *oxime*. Din aldehide iau naștere *aldoximele*, din cetone *cetoximele*:



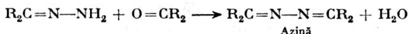
$$R_2C{=}O + H_2NOH \longrightarrow R_2C{=}NOH + H_2O$$

Proprietățile oximelor prezintă un interes deosebit și vor fi expuse mai departe (v. cap. „Oxime", p. 730).

5. *a. Hidrazina* se condensează ușor și dă, cu o moleculă de compus carbonilic, *hidrazone*, cu două molecule, *azine*; se disting *aldazine* și *cetazine*:



$$R_2C{=}O + H_2N—NH_2 \longrightarrow \underset{\text{Hidrazonă}}{R_2C{=}N—NH_2} + H_2O$$

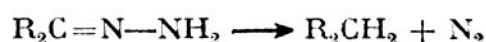


$$R_2C{=}N—NH_2 + O{=}CR_2 \longrightarrow \underset{\text{Azină}}{R_2C{=}N—N{=}CR_2} + H_2O$$

Cetazinele se formează mai greu decît aldazinele, de aceea condensarea cetonelor cu hidrazină se oprește, de multe ori, la stadiul hidrazonei. Hidrazonele aldehidelor se pot obține prin încălzirea aldazinelor cu un exces de hidrat de hidrazină.

Hidrazonele și azinele sînt substanțe solide, cristalizate, cu puncte de topire caracteristice, ce pot servi pentru identificarea și caracterizarea compușilor carbonilici; se hidrolizează, prin încălzire cu un acid mineral, regenerînd compusul carbonilic inițial.

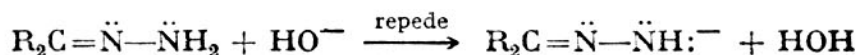
O importantă reacție a hidrazonelor, *reacția Kijner-Wolff*, se efectuează încălzind hidrazona unei aldehide sau cetone (sau unui amestec de aldehidă sau cetonă și hidrazină) cu hidroxid sau alcoxid de sodiu, la 160—180° (eventual în vase de presiune) (N. M. Kijner, 1911; L. Wolff, 1912):



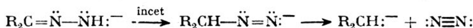
$$R_2C{=}N{-}NH_2 \longrightarrow R_2CH_2 + N_2$$

Reacția aceasta, prin care se transformă grupa CO în CH_2, este adesea folosită în sinteze.

Mecanismul reacției reiese din următoarele ecuații:



$$R_2C{=}\ddot{N}{-}\ddot{N}H_2 + HO^- \xrightarrow{\text{repede}} R_2C{=}\ddot{N}{-}\ddot{N}H{:}^- + HOH$$



$$R_2C{=}\ddot{N}{-}\ddot{N}H{:}^- \xrightarrow{\text{încet}} R_2CH{-}\ddot{N}{=}\ddot{N}{:}^- \longrightarrow R_2CH{:}^- + {:}N{\equiv}N{:}$$

$$R_2CH{:}^- + HOH \longrightarrow R_2CH_2 + HO^-$$

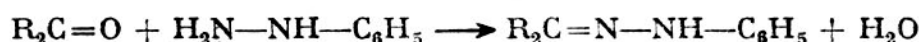
Descompunerea termică a azinelor provenite din aldehide aromatice duce la stilbeni.

Prin hidrogenarea catalitică a hidrazonelor sau azinelor, cu paladiu, platină sau nichel, se obțin hidrazine disubstituite; o hidrogenare mai energică duce la amine primare (v. p. 585):

$$R{-}CH{=}N{-}N{=}CH{-}R \xrightarrow{+2H_2} R{-}CH_2{-}NH{-}NH{-}CH_2{-}R \xrightarrow{+H_2} 2\,R{-}CH_2{-}NH_2$$

Oxidarea hidrazonelor provenite din aldehide și cetone aromatice, cu oxid de mercur, duce la diazo-derivați cu grupa diazoică în catena laterală (v. p. 613).

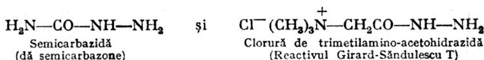
b. Fenilhidrazina se condensează deosebit de ușor cu aldehide și cetone, dînd *fenilhidrazone:*



$$R_2C{=}O + H_2N{-}NH{-}C_6H_5 \longrightarrow R_2C{=}N{-}NH{-}C_6H_5 + H_2O$$

Fenilhidrazonele sînt substanțe solide, cristalizate, care se folosesc curent pentru identificarea și caracterizarea compușilor carbonilici. Prin hidroliză acidă se poate regenera compusul carbonilic inițial. Prin hidrogenarea fenilhidrazonelor se obțin amine primare alături de anilină (v. p. 589).

Tot pentru identificarea compușilor carbonilici se mai utilizează *p-nitrofenilhidrazina* și 2,4-*dinitrofenilhidrazina*, precum și:

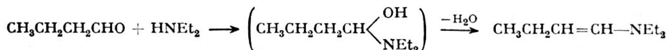


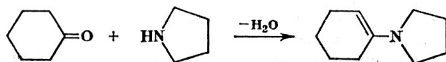
$$H_2N{-}CO{-}NH{-}NH_2 \quad \text{și} \quad Cl^-(CH_3)_3\overset{+}{N}{-}CH_2CO{-}NH{-}NH_2$$

Semicarbazidă (dă semicarbazone) — Clorură de trimetilamino-acetohidrazidă (Reactivul Girard-Săndulescu T)

Enamine. Sub acest nume se înțeleg amine α,β-nesaturate și deci conținînd grupa C=C—N. Mult studiate au fost enaminele terțiare conținînd grupa $C{=}C{-}NR_2$.

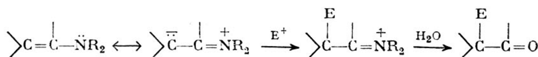
Enaminele se formează prin tratarea aldehidelor sau cetonelor cu amine secundare, ca dietilamina, pirolidina, piperidina, morfolina etc.:



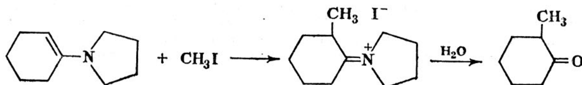


Enaminele provenite din cetone sînt mai stabile decît enaminele aldehidelor. Enaminele formează săruri cu acizii, dar se descompun ușor în componente, în soluție acidă.

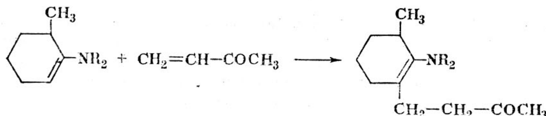
Din examinarea structurilor limită este de prevăzut că enaminele pot reacționa ușor, cu reactanți electrofili, la carbon:



Un exemplu este reacția de alchilare cu halogenuri reactive:



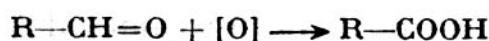
În mod similar enaminele pot fi acilate, obținîndu-se β-dicetone. Cu cetone, esteri și nitrili α,β-nesaturați, enaminele pot fi de asemenea ușor alchilate:



Deși cunoscute demult, enaminele au fost recunoscute destul de tîrziu ca materii prime importante pentru sinteze.

Reacții specifice ale aldehidelor. Reacțiile derivaților carbonilici, descrise mai sus, sînt comune aldehidelor și cetonelor. Aldehidele iau însă parte la unele reacții care, prin însăși natura lor, nu se pot întîlni la cetone.

1. *Oxidarea aldehidelor.* Se știe că aldehidele se transformă ușor, prin oxidare, în acizi:

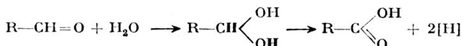


$$R{-}CH{=}O + [O] \longrightarrow R{-}COOH$$

Reacția aceasta se poate realiza fie cu agenți oxidanți, fie cu oxigen molecular (autoxidare).

a. Oxidarea aldehidelor cu agenți oxidanți. Aldehidele pot fi oxidate cu acid cromic, permanganat de potasiu, acid azotic și cu unele săruri de metale grele. Reacțiile acestea se efectuează de obicei în soluție apoasă. O soluție amoniacală de azotat de argint, alcalinizată cu hidroxid de sodiu, este redusă de aldehide cu depunere de argint metalic, de multe ori sub forma unei oglinzi (reacție de recunoaștere a aldehidelor și de diferențiere față de cetone; v. și p. 707).

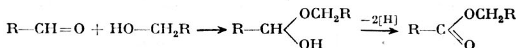
După Wieland (1921), oxidarea aldehidelor în soluție este o *dehidrogenare*, la fel cu aceea a alcoolilor (p. 451). Aldehida reacționează sub forma hidratului ei, iar agentul oxidant nu este decît un acceptor al hidrogenului eliminat:



$$R{-}CH{=}O + H_2O \longrightarrow R{-}CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \longrightarrow R{-}C\begin{cases}OH\\O\end{cases} + 2[H]$$

Teoria aceasta corespunde fără îndoială, în linii largi, cu realitatea, dar mecanismul de reacție nu este cunoscut în toate amănuntele.

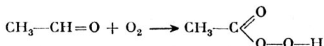
În sprijinul acestei teorii pledează faptul că unele aldehide, cum este cloralul, $Cl_3C{-}CHO$, nu se oxidează cu oxid de argint, în absența apei, în soluție benzenică; în schimb, hidratul de cloral, care este deosebit de stabil (v. p. 673), se oxidează repede. De asemenea s-a arătat că la oxidarea unui alcool primar cu acid cromic, în soluție de acid acetic, se formează esterul respectiv. Singura explicație este că se oxidează de fapt semiacetalul format intermediar:



$$R{-}CH{=}O + HO{-}CH_2R \longrightarrow R{-}CH\begin{cases}OCH_2R\\OH\end{cases} \xrightarrow{-2[H]} R{-}C\begin{cases}OCH_2R\\O\end{cases}$$

Măsurătorile de viteze de reacție au arătat că amestecurile de alcooli și aldehide se oxidează mai repede decît alcoolii respectivi și aldehidele singure.

b. Autoxidarea aldehidelor. Lăsînd cîteva picături de *benzaldehidă*, C_6H_5CHO, lichidă, expuse la aer pe o sticlă de ceas, ele se transformă după cîteva ore în *acid benzoic*, C_6H_5COOH, cristalizat. Cercetarea fenomenului a arătat că acidul carboxilic nu este produsul primar al reacției. Prin agitarea acetaldehidei uscate, cu aer sau cu oxigen, se obține, cu randament practic cantitativ, *acidul peracetic:*



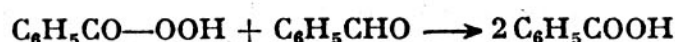
$$CH_3{-}CH{=}O + O_2 \longrightarrow CH_3{-}C\begin{cases}O\\O{-}O{-}H\end{cases}$$

S-a dovedit că la autoxidarea benzaldehidei produsul primar este, de asemenea, un peracid.

Cercetarea autoxidării aldehidelor, începută de peste un secol, a condus abia recent la cunoaşterea mai exactă a fenomenului.

Se ştia demult că benzaldehida parţial autoxidată conţine mici cantităţi dintr-un oxidant puternic, care poate oxida iodurile alcaline, ferocianura, indigoul şi alţi coloranţi stabili la oxidare. S-a crezut că acest oxidant este un „moloxid", în sensul teoriei vechi a autoxidării (p. 258); s-a dovedit însă că el este *acidul perbenzoic* (Baeyer şi Villiger, 1900). Dacă se oxidează benzaldehida cu oxigen în prezenţă de anhidridă acetică, acidul perbenzoic este stabilizat sub forma peroxidului mixt de acetil şi benzoil, $C_6H_5CO—O—O—COCH_3$. În reacţia obişnuită, acidul perbenzoic oxidează benzaldehida la acid benzoic. Autoxidarea benzaldehidei are deci loc în două etape (Baeyer):

$$C_6H_5CHO + O_2 \longrightarrow C_6H_5CO—OOH$$



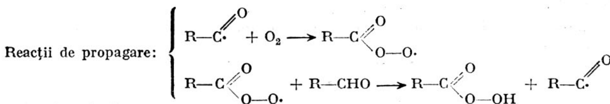
$$C_6H_5CO—OOH + C_6H_5CHO \longrightarrow 2\,C_6H_5COOH$$

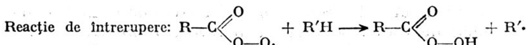
Cînd s-a studiat mai tîrziu autoxidarea acetaldehidei (studiu mai greu de efectuat din cauza volatilităţii acestei substanţe) s-a obţinut ca produs final acidul peracetic, după cum s-a arătat mai sus. Peracizii rezultaţi din aldehidele alifatice nu oxidează aldehidele alifatice (în absenţa apei sau a unor săruri metalice cu acţiune catalitică) şi astfel pot fi izolaţi.

Unele fapte rămîneau însă neexplicate. Benzaldehida, în prezenţa oxigenului, este un oxidant mai puternic decît acidul perbenzoic. În aceste condiţii, ea poate oxida antracenul la antrachinonă şi poate transforma CCl_4 în fosgen şi HCl, reacţii pe care acidul perbenzoic nu le produce. Fenomenele acestea au fost înţelese cînd s-a recunoscut mecanismul înlănţuit al reacţiilor de autoxidare. Oxidantul mai puternic, din reacţiile de acest fel, este radicalul peroxidic intermediar al reacţiei înlănţuite.

Reacţiile de autoxidare ale aldehidelor arată toate caracteristicile reacţiilor înlănţuite. Autoxidarea benzaldehidei este accelerată de lumină (Liebig şi Wöhler, 1832). O cuantă de lumină poate provoca autoxidarea a pînă la 10 000 molecule de aldehidă. Se observă o perioadă de inducţie (v. p. 258), după care reacţia începe cu viteză mare, spre a se încetini către sfîrşit. Urme de săruri metalice (Fe, Co, Cu, Mn, Ni) accelerează reacţia, în absenţa luminii, în timp ce sulfiţii, fenolii şi alchenele, chiar în concentraţie de numai 0,01%, o inhibă. (Fenomene similare de accelerare şi inhibare ale autoxidării sînt comune tuturor aldehidelor.) În sfîrşit, măsurătorile cinetice dovedesc mecanismul înlănţuit al reacţiei.

Reacţia înlănţuită, prin care iau naştere peracizii, se reprezintă prin următoarea schemă (H. L. Bäckström, 1927):





În aceste formule R′H reprezintă molecula unui inhibitor sau orice moleculă, prezentă în amestec, ce poate ceda un atom de hidrogen, dînd naştere unui radical inactiv, R′·, incapabil de a extrage hidrogen din aldehidă.

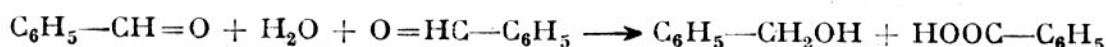
Reacţia iniţială poate fi o reacţie fotochimică, sau o reacţie de extragere de hidrogen printr-un radical liber produs de un promotor. Nu este exclusă şi următoarea reacţie iniţială:

$$R{-}CHO + O_2 \longrightarrow R{-}CO\cdot + HO{-}O\cdot$$

fiindcă această reacţie are o energie de activare mică, de numai 14 kcal/mol.

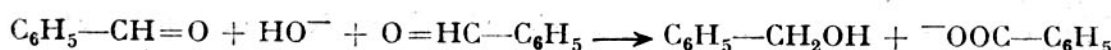
Rolul activant al ionilor metalici. Ferul are o acţiune activantă puternică, chiar în urme minime. Benzaldehida extrem de bine purificată nu se autoxidează în soluţie, iar nediluată se autoxidează numai extrem de încet. S-a stabilit că ferul este activ numai în formă de Fe^{2+}. (Un mecanism vechi, care admitea că aldehida este oxidată de Fe^{3+} şi că ionul Fe^{2+}, ce se naşte astfel, este reoxidat de oxigen, a putut fi exclus.) Ionul Fe^{2+} descompune peracizii la fel ca hidroperoxizii simpli (p. 521), dînd naştere unor radicali liberi RCOO· (şi unor ioni HO^-) care iniţiază noi lanţuri de reacţie („autocataliză"). Dacă se autoxidează acetaldehida, în prezenţa unei săruri de cobalt sau de mangan, acidul peracetic dispare pe măsură ce se formează, obţinîndu-se numai acid acetic (v. „Acidul acetic", p. 751).

2. *Reacţii de oxido-reducere ale aldehidelor. a. Reacţia Cannizzaro* (1853). Dacă se agită o aldehidă aromatică, de ex. benzaldehida, cu o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu, se obţine alcool benzilic şi acid benzoic, în proporţie moleculară. Reacţia se formulează de obicei:



$$C_6H_5{-}CH{=}O + H_2O + O{=}HC{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2OH + HOOC{-}C_6H_5$$

dar, avînd în vedere că acidul se obţine sub forma sării de sodiu, este mai corectă formularea:

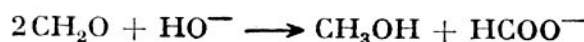


$$C_6H_5{-}CH{=}O + HO^- + O{=}HC{-}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2OH + {}^-OOC{-}C_6H_5$$

După cum se vede, în această reacţie se produce oxidarea unei molecule de aldehidă pe socoteala alteia, care se reduce (disproporţionare sau oxido-reducere).

Dintre aldehidele alifatice nu pot lua parte la această reacţie decît acelea care nu se condensează aldolic. Cele mai multe suferă, din cauza hidroxidului alcalin concentrat, condensări pînă la răşini macromoleculare (v. p. 679). Vor putea reacţiona deci, după schema reacţiei Cannizzaro, numai aldehidele cu grupa CHO legată de un atom de carbon terţiar, cum este $(CH_3)_3C{-}CHO$ (v. şi p. 680).

Din aceleaşi motive şi formaldehida reacţionează uşor şi dă alcool metilic şi acid formic:

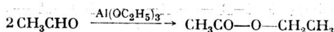


$$2CH_2O + HO^- \longrightarrow CH_3OH + HCOO^-$$

Într-un amestec al unei aldehide aromatice cu un exces de formaldehidă, în prezenţa hidroxidului de sodiu, se produce o *reacţie Cannizzaro mixtă.* Aldehida aromatică este redusă pînă la alcool, iar cea alifatică, oxidată (Neniţescu şi I. Gavăt, 1934):

$$C_6H_5{-}CHO + CH_2O + HO^- \longrightarrow C_6H_5{-}CH_2OH + HCOO^-$$

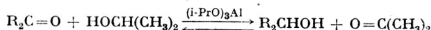
b. Reacția Tişcenko (1906). Aldehidele alifatice, care nu suportă contactul cu baze tari (din cauza uşurinței cu care are loc condensarea aldolică), se transformă în esteri în prezența unor cantități catalitice de etoxid de aluminiu (p. 450):



$$2\,CH_3CHO \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CH_3CO{-}O{-}CH_2CH_3$$

Reacția aceasta se aplică şi în industrie.

c. Reacția Meerwein-Ponndorf-Verley (1925). În amestecul unei aldehide cu un alcool primar sau al unei cetone cu un alcool secundar, în prezența alcoxidului de aluminiu al alcoolului respectiv, se stabileşte un echilibru de oxido-reducere. Se lucrează de obicei cu alcool izopropilic şi cu izopropoxid de aluminiu:



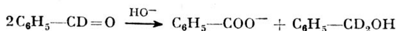
$$R_2C{=}O + HOCH(CH_3)_2 \underset{}{\overset{(i\text{-}PrO)_3Al}{\rightleftarrows}} R_2CHOH + O{=}C(CH_3)_2$$

Dacă se lucrează cu un exces de alcool izopropilic şi se distilă încet, în timpul reacției, acetona formată, echilibrul se deplasează spre dreapta şi se realizează, cu randament mare, reducerea cetonei la alcoolul secundar corespunzător.

Reacția aceasta (care după cum se vede nu este o reacție specifică aldehidelor, ci o reacție generală a compuşilor carbonilici) are numeroase aplicații în sinteze. Ea se utilizează ori de cîte ori molecula cetonei, ce trebuie redusă, conține grupe sensibile față de agenții reducători obişnuiți sau de hidrogenul molecular activat catalitic. Astfel, prin metoda Meerwein-Ponndorf-Verley se poate hidrogena aldehida crotonică, $CH_3CH{=}CHCHO$, la alcoolul crotilic, $CH_3CH{=}CHCH_2OH$, şi nitro-cetone la nitro-alcoolii corespunzători.

d. Reacția Oppenauer (1937), inversa reacției de mai sus, constă în dehidrogenarea unui alcool secundar la cetona corespunzătoare. Drept acceptor pentru hidrogen se foloseşte o cetonă (acetonă, ciclohexanonă) luată ca dizolvant, deci în mare exces, catalizatorul fiind *tert*-butoxidul de aluminiu sau chiar izopropoxidul de aluminiu.

e. Mecanismul reacțiilor de oxido-reducere. Cele mai importante informații despre mersul reacției Cannizzaro au fost obținute prin folosirea de izotopi. La efectuarea reacției în apă grea, alcoolul obținut nu conține deuteriu (legat de carbon). Dizolvantul nu ia deci parte la reacție (K. F. Bonnhoeffer, 1938). Invers, în apă obişnuită, cu benzaldehidă marcată la grupa aldehidică cu deuteriu, se obține numai deuterobenzil-alcool (Ch. R. Hauser, 1956). Se transferă deci hidrogen, de la o moleculă de aldehidă la alta:



$$2\,C_6H_5{-}CD{=}O \xrightarrow{HO^-} C_6H_5{-}COO^- + C_6H_5{-}CD_2OH$$

Ca în orice oxido-reducere, în una din reacțiile elementare trebuie să se transfere o pereche de electroni de la o moleculă de aldehidă la alta. Cea mai simplă ipoteză este că cei doi electroni se transferă împreună cu nucleul de hidrogen pe care îl leagă; cu alte cuvinte se transferă un ion de hidrură, $H:^-$ (reacție analoagă cu cea observată la carbocationi; p. 400).

În anumite condiții, reacția Cannizzaro are o cinetică de ordinul III:

$$v = k[RCHO]^2[HO^-]$$

iar în altele de ordinul IV (Euler, 1925; Eitel, 1939; Tommila, 1942):

$$v = k[RCHO]^2[HO^-]^2$$

Mecanismul de reacție cel mai plauzibil (după L. P. Hammett, 1940) este următorul. Grupa carbonil (electrofilă) adiționează un ion hidroxil, într-o reacție de echilibru rapidă. Anio-

nul format reacţionează cu o a doua moleculă de aldehidă (cinetică de ordinul III), cedîndu-i un ion de hidrură, într-o reacţie lentă; produşii de reacţie iau naştere în faza finală rapidă:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \underset{-HO^-}{\overset{+HO^-}{\rightleftharpoons}} R-\underset{OH}{\overset{O^-}{C}}-H + \underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-R \longrightarrow R-\underset{OH}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + H-\underset{H}{\overset{O^-}{C}}-R \longrightarrow R-\underset{O^-}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + H-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-R$$

Forţa motoare a reacţiei este energia de conjugare care se cîştigă la formarea ionului carboxil; aceasta explică expulzarea ionului de hidrură.

Cinetica de ordinul IV (observată la reacţia Cannizzaro a formaldehidei şi a furfurolului, la concentraţii mari de bază) comportă probabil un dianion, ce ia naştere prin intervenţia unui al doilea ion hidroxil:

$$R-\underset{OH}{\overset{O^-}{C}}-H \xrightarrow[-H_2O]{+HO^-} R-\underset{O^-}{\overset{O^-}{C}}-H + \underset{H}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-R \longrightarrow R-\underset{O^-}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + H-\underset{H}{\overset{O^-}{C}}-R \xrightarrow[-HO^-]{H_2O} R-\underset{O^-}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + H-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-R$$

Se poate realiza o reacţie de oxido-reducere a benzaldehidei, în absenţa apei, sub acţiunea benzilatului de sodiu, în cantităţi catalitice. Produsul de reacţie este benzoatul de benzil, iar catalizatorul se regenerează:

$$\begin{matrix} R-CH=O \\ ^-O-CH_2R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R-CH-O^- \\ | \\ O-CH_2R \end{matrix} + \begin{matrix} CH-R \\ \| \\ O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R-C=O \\ | \\ OCH_2R \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2-R \\ | \\ O^- \end{matrix}$$

Benzoat de benzil se formează şi în cursul reacţiei Cannizzaro obişnuite a benzaldehidei, cu hidroxid de sodiu apos. (Acest ester poate fi izolat dacă se întîrzie hidroliza prin scăderea temperaturii, reducerea concentraţiei de benzaldehidă şi întreruperea reacţiei înainte de sfîrşit; Lachman, 1923.) Formarea esterului se datoreşte faptului că, în condiţiile normale de lucru, reacţia Cannizzaro a benzaldehidei este o *reacţie heterogenă*. La început ea decurge în stratul apos, cu viteză mică, conform primului mecanism descris mai sus. Pe măsură ce se formează, alcoolul benzilic se dizolvă în stratul uleios de benzaldehidă, şi reacţia se continuă în acest strat, conform celui de-al doilea mecanism şi cu viteză mult mărită (autocataliză) (M. S. Kharasch).

Dacă se tratează benzaldehidă, în soluţie metanolică sau etanolică anhidră, cu metoxid sau etoxid de sodiu, produsul de reacţie este benzoat de metil sau etil, alături de alcool benzilic.

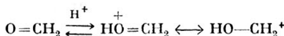
Reacţiile de tip Meerwein-Ponndorf-Oppenauer decurg prin stări de tranziţie ciclice. Acestea iau naştere datorită tendinţei atomului de aluminiu de a-şi completa octetul cu electroni cedaţi de grupa CO (R′, în formulele de mai jos, reprezintă CH_3) (R. B. Woodward, 1945):

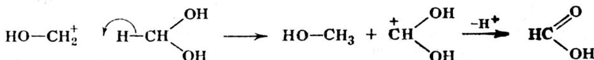
$$R_2C=O + Al(OCHR'_2)_3 \rightleftharpoons R_2C=\overset{\delta+}{O} \cdots \overset{\delta-}{Al}(OCHR'_2)_3$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} R_2C=O \cdots Al(OCHR'_2)_2 \cdots O-CHR'_2 \end{matrix} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix} R_2C \cdots H \cdots CR'_2 \\ O \cdots Al(OCHR'_2)_2 \cdots O \end{matrix} \right] \rightleftharpoons \begin{matrix} R_2CH-O-Al(OCHR'_2)_2 \leftarrow O=CR'_2 \end{matrix}$$

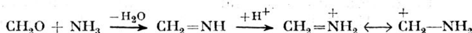
Înlocuindu-se atomul H, de la alcoolul secundar, cu D, s-a putut stabili exact că acest atom este acela care se transferă (W. E. Doering, 1953).

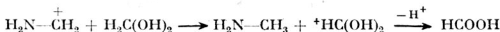
f. Oxido-reduceri în mediu acid. Sub acțiunea acidului sulfuric, formaldehida trece în metanol și acid formic, respectiv în produșii de transformare ulterioară a acestora (M. S. Nemțov, 1952):





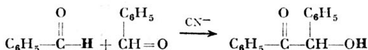
Un mecanism similar are reacția pentru prepararea aminelor alifatice, din formaldehidă și clorură de amoniu, descrisă înainte (p. 556):





Oxido-reducerea aldehidelor alifatice poate fi realizată, în mediu apos neutru, sub acțiunea unor *enzime* care se găsesc în organe. Dacă se lasă o soluție de aldehidă în contact cu felii de ficat, ea este transformată în acidul și alcoolul corespunzător (v. vol. II).

3. *Condensarea benzoinică.* Sub acțiunea catalitică a cianurii de potasiu, la încălzire în soluție alcoolică, benzaldehida se transformă în *benzoină*, un ceto-alcool aromatic (Liebig și Wöhler, 1834). Reacția este formal o adiție:



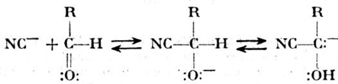
Condensarea benzoinică este o cataliză specifică a ionului CN^-. Nici acidul cianhidric nedisociat, nici cianura mercurică (neionizată), nici cianurile complexe nu catalizează reacția. De asemenea hidroxidul de sodiu nu influențează viteza de reacție.

Măsurătorile cinetice au arătat că reacția este de ordinul I față de ionii cian și, la concentrație constantă de ioni cian, de ordinul II față de aldehidă. Ecuația cinetică de viteză este deci:

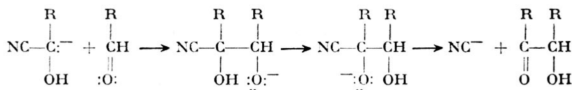
$$v = k[RCHO]^2[CN^-]$$

Viteza este aceeași cu cianură de sodiu, potasiu sau bariu.

Mecanismul de reacție (după Lapworth, 1903; confirmat recent de R. L. Schowen, 1971) se explică prin formarea unui intermediar, un produs de adiție al ionului cian la grupa carbonil. Ionul intermediar, astfel format, suferă o izomerizare prototropică datorită acțiunii activante (acidifiante) a grupei CN asupra atomului de hidrogen din poziția α ($R = C_6H_5$):



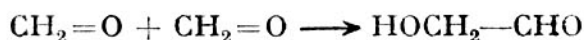
Urmează o condensare a acestui anion, prin atac nucleofil, cu o moleculă de aldehidă, urmată sau însoțită de eliminarea ionului cian:



Reacțiile lente, determinante de viteză, sînt izomerizarea prototropică a ionului de cianhidrină și reacția acestui ion cu aldehida.

Numai aldehidele aromatice (cu excepția nitrobenzaldehidelor) reacționează în modul acesta, sub influența ionului cian. Aldehidele alifatice suferă, sub acțiunea cianurilor alcaline, numai condensare aldolică.

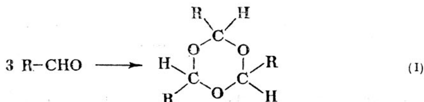
Singură formaldehida suferă o condensare similară, sub influența hidroxidului de calciu (A. M. Butlerov, 1861), ducînd la *glicolaldehidă:*

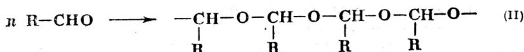


$$CH_2{=}O + CH_2{=}O \longrightarrow HOCH_2{-}CHO$$

Reacția aceasta nu este o cataliză bazică, ci o cataliză specifică la care participă și cationul. Catalizatorul cu mult cel mai activ este hidroxidul de taliu, TlOH, în timp ce hidroxizii alcalini sînt inactivi (E. Pfeil, 1952). Glicolaldehida formată se condensează cu ea însăși, după schema aldolică, sub acțiunea catalitică a ionilor hidroxil, dînd monozaharide (vol. II).

4. *Polimerizarea aldehidelor*[1]. Aldehidele se pot polimeriza în două moduri diferite, trimolecular și polimolecular:





Polimerii trimoleculari (I) sînt substanțe unitare, cu molecule mici identice între ele, caracterizate prin constante fizice (punct de topire, punct de fierbere) definite. Polimerii polimoleculari (II) sînt substanțe neunitare, compuse dintr-un amestec de polimer-omologi (v. p. 278), deosebiți între ei prin gradul de polimerizare *n*. Acești polimeri aciclici sînt compuși din macromolecule filiforme, corespunzînd formulei de mai sus.

Numai aldehidele alifatice au tendința de a se polimeriza. Aldehidele aromatice, cu grupa CHO legată direct de un nucleu aromatic, nu se poli-

[1] Dacă definim polimerizarea ca un proces în care *n* molecule de A se leagă covalent spre a da A_n (v. p. 262), atunci și condensarea aldolică se încadrează în această definiție. În seria aldehidelor se întrebuințează totuși termenul de *condensare*, pentru reacțiile în care se creează o nouă legătură C—C, iar *polimerizare*, numai pentru reacțiile în care se încheie legături C—O.

merizează; cele avînd grupa aldehidică legată de o catenă laterală, cum este fenilacetaldehida, $C_6H_5CH_2CHO$, se comportă însă la fel ca aldehidele alifatice. Formaldehida formează de preferință polimeri aciclici. Trimerul formaldehidei se obține numai în condiții speciale. Dimpotrivă, celelalte aldehide formează mai ușor trimeri decît polimeri.

Reacțiile de polimerizare ale aldehidelor sînt catalize generale prin acizi și prin baze (în special prin acizi). Chiar polimerizările în aparență spontane sînt provocate probabil de urme de acizi sau de apă.

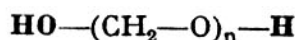
a. Polimerizarea formaldehidei. Se cunosc mai multe *poliformaldehide*, deosebite prin modul de preparare și prin proprietățile lor, formate toate după schema de condensare II și conținînd deci molecule filiforme în care o grupă CH_2 alternează cu un atom de O. Aceste poliformaldehide se deosebesc prin gradul de polimerizare și prin grupele marginale.

În stare gazoasă, formaldehida este (relativ) stabilă numai dacă a fost uscată cu mare grijă și este conținută în vase curățate în mod special. Chiar în această stare se polimerizează însă încet. Urmele de apă și alte impurități provoacă o polimerizare rapidă. (După cum se va vedea mai departe, apa intră în molecula polimerului.)

În stare lichidă, polimerizarea are loc încet, chiar la —80°. La punctul de fierbere (—19°), polimerizarea decurge violent, fiindcă degajarea de căldură este mare (36,7 kcal/mol). Din cauza aceasta, formaldehida nu poate exista, în stare monomeră, decît un timp scurt.

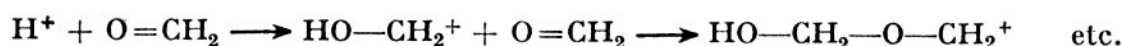
Poliformaldehide cu grade de polimerizare mici. Următorii polimeri ai formaldehidei se obțin din soluția apoasă a acesteia: *α-Polioximetilena* se prepară prin tratarea soluțiilor apoase de formaldehidă, cu hidroxizi de Na, K, Ca etc., solizi. *β-Polioximetilena* se formează din soluția de formaldehidă, prin adăugare de acid sulfuric concentrat. *γ-Polioximetilena* se precipită, cu acid sulfuric concentrat, din soluții conținînd și alcool metilic. În sfîrșit, *paraformaldehida* (numită adesea greșit și trioximetilenă), produsul industrial obișnuit, se fabrică, în mari cantități, prin evaporarea soluțiilor apoase de formaldehidă, în vid. Toți acești polimeri se prezintă sub formă de pulberi, fără structură cristalină aparentă (deși cu ajutorul razelor X se recunoaște prezența unor molecule filiforme). Paraformaldehida este un amestec de polimeri-omologi (p. 278) cu grade de polimerizare de 10—50; cele trei polioximetilene hemicoloide, α, β și γ, au grade de polimerizare cuprinse între 50 și 100. Prin încălzire la 140—160°, paraformaldehida se depolimerizează fără a se topi, dînd formaldehida monomeră gazoasă. Depolimerizarea se produce și la temperatură mai joasă, în prezența anumitor reactivi; pe această proprietate se bazează utilizarea paraformaldehidei, în locul formaldehidei monomoleculare, în multe reacții.

Diferențele de proprietăți între diferitele polioximetilene se datoresc mai ales grupelor terminale ale catenei. În α-polioximetilenă și în paraformaldehidă, valențele marginale ale catenei sînt saturate prin elementele apei, H și OH; formula generală a acestor polimeri este deci aceea a unui hidrat de polioximetilenă:

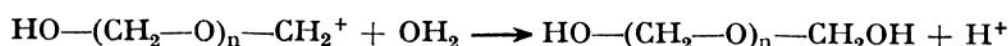


$$HO—(CH_2—O)_n—H$$

Mecanismul reacției de polimerizare, în cataliză acidă, este următorul:



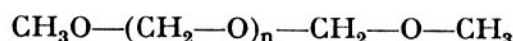
$$H^+ + O{=}CH_2 \longrightarrow HO{-}CH_2^+ + O{=}CH_2 \longrightarrow HO{-}CH_2{-}O{-}CH_2^+ \quad \text{etc.}$$



$$HO{-}(CH_2{-}O)_n{-}CH_2^+ + OH_2 \longrightarrow HO{-}(CH_2{-}O)_n{-}CH_2OH + H^+$$

Așadar, în timpul polimerizării se înglobează în macromoleculă și o moleculă de apă.

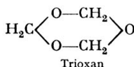
β-Polioximetilena are o compoziție asemănătoare cu a α-polimerului, dar conține mici cantități de acid sulfuric, legat poate ca ester sulfuric de unele dintre grupele OH marginale. γ-Polioximetilena este un eter dimetilic:



$$CH_3O{-}(CH_2{-}O)_n{-}CH_2{-}O{-}CH_3$$

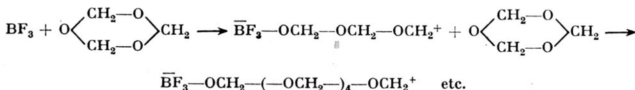
Aceste diferențe de structură explică și diferențele de proprietăți dintre diversele polioximetilene: astfel, paraformaldehida, precum și α- și β-polioximetilena se depolimerizează, parțial, chiar la temperatura camerei (miros de formaldehidă). Se depolimerizează apoi cînd sînt încălzite cu apă, dînd o soluție de formaldehidă, și reduc soluția alcalină de azotat de argint (formare de CH_2O liberă). γ-Polioximetilena, fiind un eter stabil, nu arată nici una dintre aceste proprietăți. Depolimerizarea se produce însă aici la încălzire cu acizi diluați, care hidrolizează grupele eterice.

Trioxanul sau trioximetilena propriu-zisă, produsul polimerizării trimoleculare a formaldehidei, se obține prin încălzirea paraformaldehidei cu puțin acid sulfuric, în vase închise. De asemenea se depune din formaldehidă monomoleculară gazoasă, cînd aceasta se obține prin depolimerizarea unui polimer conținînd acid, cum este β-polioximetilena. Formează cristale frumoase, cu miros plăcut, solubile în apă; p. t. 64°; p. f. 115°.



Trioxan

Poliformaldehida macromoleculară. Polimerul obținut la —80°, din formaldehidă lichidă, este o masă transparentă, dură, din care se pot trage fire și lamina filme. Aceste proprietăți indică macromolecule filiforme, cu grad de polimerizare mare. Substanța a fost numită (de Staudinger) *eu-polioximetilenă.* Deși polimerizarea formaldehidei are loc și spontan, la temperatură joasă, ea este mai ușor de dirijat în prezență de catalizatori bazici (amine, fosfine, compuși organo-metalici) (Du Pont). Se obțin, de asemenea, polimeri macromoleculari ai formaldehidei din trioxan și promotori de polimerizare cationică (catalizatori Friedel-Crafts) (W. Kern, 1959):



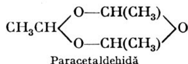
$$\bar{B}F_3{-}OCH_2{-}({-}OCH_2{-})_4{-}OCH_2^+ \quad \text{etc.}$$

Se fabrică poliformaldehidă macromoleculară sub numele de Delrin sau Cenco. Produsul (p. t. 175° și densitatea 1,42) este incolor, inodor și are o bună rezistență mecanică.

Poliformaldehidele de tipul paraformaldehidei sînt nestabile din cauza grupelor marginale CH_2OH, care fac posibilă eliminarea de molecule de formaldehidă. Mărirea macromolecu-

lelor, în polimerii macromoleculari, produce o stabilizare prin scăderea grupelor marginale hidroxil. O stabilitate bună se obţine însă numai prin blocarea grupelor marginale, fie prin eterificare, fie (după cum se procedează în tehnică) prin combinare cu izocianaţi (un reactiv specific al grupelor alcoolice; v. p. 849).

b. Polimerizarea acetaldehidei. Acetaldehida, spre deosebire de formaldehidă, se poate conserva indefinit, cînd este pură. Cu puţin acid sulfuric sau clorhidric concentrat, ea se transformă, în reacţie violentă, după schema I, într-un trimer, *paracetaldehida* sau *paraldehida*:



Paracetaldehidă

Această polimerizare decurge pînă la stabilirea unui echilibru; la 50° (în prezenţa unui catalizator acid), amestecul în echilibru conţine cca. 40% polimer şi 60% monomer. La temperatură joasă, echilibrul este deplasat înspre polimer (reacţia de polimerizare fiind exotermă).

Paraldehida pură (obţinută prin distilarea amestecului de echilibru, după neutralizarea catalizatorului) se depolimerizează, pînă la stabilirea echilibrului, cînd vine în contact cu un catalizator acid. Cînd se introduce în paraldehidă pură o urmă de clorură de acetil (catalizator acid), se observă o scădere a temperaturii, datorită faptului că depolimerizarea care se produce (pînă la stabilirea echilibrului) este o reacţie endotermă. Dacă se distilă încet paraldehida cu o urmă de acid, ea poate fi transformată cantitativ în acetaldehidă, care distilă din amestecul de echilibru pe măsură ce se formează, deplasînd echilibrul. Reacţia aceasta se utilizează, în laborator, pentru a obţine repede acetaldehidă.

Paracetaldehida este o substanţă unitară, cu p. t. 10° şi p. f. 124°.

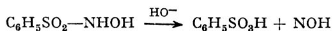
În reacţia de polimerizare cu acizi a acetaldehidei se formează întotdeauna, şi anume în cantitate mai mare la temperatură mai joasă, alături de paraldehidă, şi un alt polimer, solid, *metaldehida.* Aceasta este un tetramer ciclic, construit în mod similar cu trimerul. Un *polimer macromolecular*, cu molecule filiforme, al acetaldehidei se obţine prin răcirea monomerului pur la —120°. La dezgheţare se obţine un lichid vîscos, din care apa precipită polimerul. Acesta se obţine şi direct din acetaldehidă, prin polimerizare cu oxid de aluminiu, la temperatură joasă.

5. *Reacţii analitice de recunoaştere ale aldehidelor.* În analiza funcţională organică, după ce s-a constatat prezenţa grupei carbonil într-o moleculă, de ex. prin obţinerea unui produs de condensare cu un compus azotat (v. p. 695), se poate utiliza una dintre reacţiile următoare pentru a identifica grupa aldehidică:

***a. Reducerea ionilor metalelor grele în soluţie alcalină.* După cum s-a arătat mai sus (p. 698), aldehidele reduc soluţiile amoniacale de săruri de argint, conţinînd hidroxid de sodiu, din care depun metalul sub forma unei oglinzi. La fel aldehidele reduc soluţiile alcaline ale ionului cupric, de ex. soluţia Fehling conţinînd sulfat de cupru, hidroxid de sodiu şi tartrat de sodiu (care formează un complex solubil cu ionul cupric). Din aceste soluţii, aldehidele (dar şi alţi agenţi reducători) precipită oxid cupros. Cetonele nu au proprietăţi reducătoare.**

***b. Reacţia Schiff.* O soluţie apoasă diluată de pararosanilină, decolorată cu bioxid de sulf, se colorează intens roşu cu aldehidele (violet cu formaldehida). Reacţia este specifică aldehidelor**

c. *Reacţia Angeli-Rimini.* Acidul benzensulfon-hidroxamic (obţinut din hidroxilamină şi benzensulfoclorură; v. şi p. 532) se descompune în soluţie bazică, punînd în libertate, după cum se admite de obicei, radicalul nitroxil:



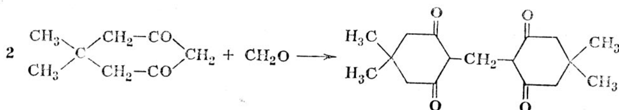
$$C_6H_5SO_2{-}NHOH \xrightarrow{HO^-} C_6H_5SO_3H + NOH$$

Acesta reacţionează cu aldehidele dînd un acid hidroxamic:

$$R{-}CHO + NOH \longrightarrow R{-}CO{-}NHOH$$

Acizii hidroxamici formează cu acetatul cupric complecşi coloraţi albastru intens.

d. *Dimetil-dihidroresorcina* sau *dimedona* se condensează (trimolecular) cu aldehidele, deosebit de uşor cu formaldehida, chiar în soluţie diluată, şi dă cantitativ un precipitat insolubil, care se poate determina gravimetric:



Aldehide mai importante. *Metanalul, formaldehida*, CH_2O, (descoperită de A. M. Butlerov, prin hidroliza diiodmetanului) se prepară industrial prin dehidrogenarea alcoolului metilic, cu un catalizator de cupru (v. p. 663). Formaldehida gazoasă, care se formează în această reacţie, nu se poate conserva, din cauza uşurinţei cu care se polimerizează. De aceea gazul (care mai conţine puţin metanol) se introduce în apă, obţinîndu-se o soluţie de cca. 40%, cunoscută sub numele de „formol". Soluţia aceasta are un puternic miros de formaldehidă.

Se mai fabrică formaldehidă şi prin oxidarea parţială a metanului (p. 662).

În soluţia apoasă, cea mai mare parte din formaldehidă este conţinută sub formă de hidrat, $CH_2(OH)_2$ (v. p. 672), şi de polimeri cu grad de polimerizare mic, hidrataţi, $HO(CH_2O)_nH$, în echilibru cu monomerul. Astfel se explică faptul că, la evaporarea soluţiei apoase de formaldehidă, nu distilă această aldehidă, cu toate că ea are un punct de fierbere scăzut, ci distilă apă (cu puţină formaldehidă), aşa că se poate concentra soluţia de formaldehidă pînă la 80%. Prin evaporarea soluţiei de formaldehidă, se obţine paraformaldehida (v. mai sus).

Formaldehida este mai reactivă decît celelalte aldehide, după cum s-a văzut şi din tendinţa ei mai mare de a se polimeriza.

Pentru determinarea cantitativă a formaldehidei se utilizează o reacţie specifică cu apa oxigenată, în prezenţa hidroxidului de sodiu:

$$2CH_2O + H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow 2HCOONa + H_2 + 2H_2O$$

Cantitatea de hidroxid de sodiu, consumată în această reacţie, se determină alcalimetric.

Formaldehida are numeroase întrebuinţări. Pentru microorganisme, formaldehida este un toxic puternic, de aceea serveşte ca dezinfectant, fie în stare de gaz (obţinut prin încălzirea paraformaldehidei pe o placă metalică),

fie în soluție. Formaldehida denaturează proteinele, transformîndu-le într-o masă cornoasă. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea ei la conservarea preparatelor anatomice și aplicarea formaldehidei în tăbăcărie și în fotografie (întărirea stratului de gelatină).

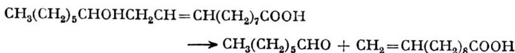
Cantități mari de formaldehidă se consumă în industria rășinilor sintetice, cum sînt bachelita (obținută din fenol și formaldehidă), rășinile carbamidice (uree și formaldehidă) și galalita (caseină și formaldehidă).

Formaldehida este apoi o materie primă pentru numeroase sinteze în laborator și în industrie descrise mai sus. Vom aminti hexametilentetramina, rongalita, metilamina și difenil-diaminometanul. Servește, de asemenea, în multe sinteze de coloranți și medicamente.

Etanalul, acetaldehida, CH_3CHO, lichid, p. f. +21°, se prepară din etanol, prin oxidare cu dicromat de potasiu și acid sulfuric sau prin dehidrogenare catalitică. Singurul procedeu de preparare aplicat în industrie este cel bazat pe adiția apei la acetilenă, în prezența sărurilor de mercur, fiindcă pornește direct de la materii prime anorganice, cărbune și var.

Acetaldehida servește la prepararea acidului acetic prin oxidare, a acetatului de etil prin acțiunea catalitică a alcoxidului de aluminiu și a met- și paraldehidei. Ultima constituie un bun mijloc pentru transportul aldehidei, fiind mai puțin volatilă și fiind ușor de depolimerizat. Acetaldehida se întrebuințează la fabricarea etanolului prin hidrogenare. Din acetaldehidă se fabrică alcoolul *n*-butilic, un dizolvant important, trecîndu-se întîi în aldehidă crotonică, care apoi se hidrogenează catalitic (în fază de vapori, cu Ni, la 180°). Prin hidrogenarea aldolului se obține 1,3-butilenglicolul.

Dintre aldehidele superioare, menționăm *heptanalul* sau *oenantolul*, $CH_3(CH_2)_5CHO$, care se obține (alături de acidul undecilenic) prin distilarea sub presiune scăzută a uleiului de ricin (descompunere termică a acidului ricinoleic):



$$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_5CHO + CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$$

Oenantolul servește în parfumerie, și tot în acest scop se întrebuințează și aldehidele cu catene normale de 8, 9, 10, 11 și 12 atomi de carbon, dintre care primele trei se găsesc în uleiurile eterice de lămîie, de trandafir și de neroli și se prepară și sintetic. Au un miros plăcut de flori.

Benzaldehida, C_6H_5CHO, lichid incolor, uleios, cu p. f. 180°, este capul seriei aldehidelor aromatice și cea mai importantă dintre ele. Se găsește în migdalele amare sub forma unei combinații cu acid cianhidric și cu un zahar, o glucozidă, *amigdalina*. Din aceasta s-a izolat, întîia oară, benzaldehida, în prima jumătate a secolului trecut, prin hidroliză și distilare cu vapori de apă (v. p. 7). Mirosul migdalelor amare se datorește benzaldehidei.

Benzaldehida se prepară industrial prin hidroliza clorurii de benziliden cu lapte de var (p. 663), carbonat de sodiu sau acid sulfuric, și prin hidroliza însoțită de oxidare ($Na_2Cr_2O_7$) a clorurii de benzil. Pentru purificare se întrebuințează combinația bisulfitică.

Benzaldehida servește pentru prepararea unor coloranți (verdele malachit) și în parfumerie (săpun). De asemenea se întrebuințează la prepararea acidului cinamic (p. 685) și în alte sinteze.

p-Izopropilbenzaldehida, *cuminaldehida* sau *cuminolul*, $(CH_3)_2CH—C_6H_4—CHO$ (v. constantele p. 671), cu același schelet hidrocarbonat ca cimenul (p. 329), este componenta principală a uleiului eteric obținut prin distilarea cu vapori de apă a semințelor de chimion *(Cuminum ciminum)* și se mai găsește și în alte uleiuri eterice.

Cetone mai importante. *Propanona*, *acetona*, $CH_3—CO—CH_3$, este un lichid incolor, p. f. 56°, miscibil cu apa în orice proporție.

Se prepară industrial pe următoarele căi descrise anterior: *a.* prin distilarea uscată a lemnului; *b.* prin distilarea uscată a acetatului de calciu, și anume a produsului brut (calce cenușie) obținut prin neutralizarea oțetului de lemn de la distilarea lemnului; *c.* prin descompunerea catalitică a acidului acetic cu diverși catalizatori (carbonat de calciu, oxid de aluminiu, toriu, uraniu, zinc, fer sau mangan); *d.* prin fermentarea zaharurilor provenite din cereale sau a melasei, cu *Baccillus acetobutylicus* (produs secundar, 1-butanol) sau cu *Bac. macerans* (produs secundar, etanol); *e.* prin dehidrogenarea catalitică a alcoolului izopropilic; *f.* alături de fenol prin autoxidarea cumenului; *g.* un alt procedeu industrial pornește de la acetilenă, chiar diluată, care se trece împreună cu vapori de apă peste un catalizator compus din oxizi de fer și de zinc, la 470°:

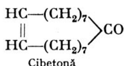
$$2C_2H_2 + 3H_2O \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + 2H_2$$

Acetona este utilizată pe scară mare ca dizolvant, de ex. în cilindri de oțel pentru acetilenă comprimată, pentru mătase și lacuri de acetat de celuloză, pentru lacuri și filme de nitroceluloză, pentru fabricarea uleiurilor de uns de calitate etc. Acetona mai servește apoi ca materie primă pentru fabricarea diacetonalcoolului și a oxidului de mesitil (dizolvant), a cetenei, a metacrilatului de metil (monomerul sticlei plexi), a cloroformului etc.

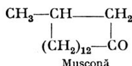
Butanona, *metil-etil-cetona*, $CH_3—CH_2—CO—CH_3$, p. f. 80°, poate înlocui acetona în multe din întrebuințările ei ca dizolvant (v. p. 410). Se obține, alături de acetonă, la distilarea uscată a lemnului și din 2-butanol prin dehidrogenare catalitică.

Dintre cetonele ciclice, *ciclohexanona* (v. constantele p. 671), care se obține prin dehidrogenarea ciclohexanolului sau prin oxidarea ciclohexanului, servește ca materie primă pentru fabricarea fibrei capron și a acidului adipic (materie primă pentru fibra nylon).

Cetonele derivînd de la cicloalcanii cu inele mari se găsesc în unele secreții animale. *Cibetona* este componenta principală a cibetului (secretat de pisica de cibet, *Vivera cibeta*, trăind în Abisinia), iar *muscona* a mosculului (secretat de animalul de mosc, *Moschus moschiferus*). Cibetona conține un inel de 17 atomi de carbon și o dublă legătură, muscona un inel de 15 atomi și o grupă metil (Ruzicka):



Cibetonă

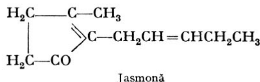


Musconă

Structura acestor combinații a fost stabilită prin oxidare. Din cibetonă se obțin trei acizi dicarboxilici: acidul pimelic, $HOOC(CH_2)_5COOH$, acidul suberic, $HOOC(CH_2)_6COOH$, și acidul acelaic, $HOOC(CH_2)_7COOH$, care provin din ruperea inelului la dubla legătură și lîngă carbonil, precum și un acid ceto-dicarboxilic, $HOOC(CH_2)_7—CO—(CH_2)_7COOH$. Ambele aceste cetone macrociclice au fost obținute prin sinteză (V. Prelog; A. Stoll).

Cibetul și moscul sînt mult apreciate în parfumerie. În urma stabilirii structurii compușilor naturali cu miros de mosc, s-a introdus în parfumerie, sub numele de *exaltonă*, un produs sintetic cu structură asemănătoare musconei, ciclopentadecanona (obținută prin metoda arătată la p. 245).

Jasmona, cu structura de mai jos, este principiul parfumat din uleiul de iasomie *(Jasminum grandiflorum)*.



Jasmonă

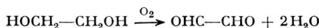
Cetonele aromatice sînt ușor accesibile prin sinteza Friedel-Crafts (p. 666). *Metil-fenil-cetona* sau *acetofenona*, $C_6H_5COCH_3$, fabricată, conform unui procedeu industrial recent, prin oxidarea etilbenzenului cu aer (p.662), dă prin hidrogenare feniletanolul.

Difenil-cetona, *benzofenona*, $C_6H_5COC_6H_5$, cristalizează dimorf (forma nestabilă are p.t. 27°, cea stabilă 49°). Din cauza vecinătății grupelor fenil, grupa carbonil este mai puțin reactivă: benzofenona nu adiționează acid cianhidric și bisulfit de sodiu, iar oxima și hidrazona se formează mai greu, numai la încălzire.

2. COMBINAȚII DI- ȘI POLICARBONILICE

Dialdehidele și *dicetonele* au unele proprietăți diferite de ale compușilor monocarbonilici, proprietăți provocate de influența reciprocă a grupelor carbonil. Natura și intensitatea acestei influențe variază cu poziția relativă a celor două grupe în moleculă. De aceea, combinațiile dicarbonilice se împart în: combinații 1,2- sau α-dicarbonilice, 1,3- sau β-dicarbonilice, 1,4- sau γ-dicarbonilice etc.

Combinații 1,2-dicarbonilice. *Glioxalul*, OHC—CHO, cea mai simplă dialdehidă, se obține prin oxidarea etanolului cu bioxid de seleniu sau pornind de la tetracloretan, $Cl_2CH-CHCl_2$, care tratat cu acid sulfuric fumans dă un sulfat cristalizat, $SO_4CH-CHO_4S$, iar acesta se hidrolizează cu apă. Glioxalul se formează și în ozonoliza hidrocarburilor aromatice (p. 306). Un procedeu semiindustrial pentru obținerea glioxalului constă în oxidarea glicolului cu aer peste un catalizator de cupru, la 250—300°:

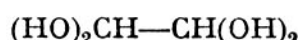


$$HOCH_2—CH_2OH \xrightarrow{O_2} OHC—CHO + 2H_2O$$

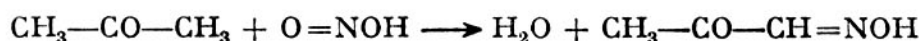
Soluțiile apoase ale glioxalului se transformă, la evaporare, în polimeri, și anume fie într-un trimer, fie în paraglioxal, un produs de tipul paraformaldehidei.

Glioxalul monomer se prepară, din acești polimeri, prin distilare cu pentoxid de fosfor. El este un lichid galben, cu p. t. 15° și p. f. 51°, care se polimerizează ușor.

Culoarea galbenă a glioxalului se datorește existenței în moleculă a două grupe carbonil conjugate, O=C—C=O, și se întîlnește la toți derivații dicarbonilici cu această structură. Glioxalul este ușor solubil în apă. În soluție apoasă este incolor, din cauza formării unui hidrat, cu formula probabilă (v. și hidratul cloralului, p. 673):


$$(HO)_2CH—CH(OH)_2$$

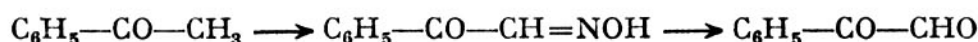
Metilglioxalul, aldehida piruvică, $CH_3—CO—CHO$, simultan aldehidă și cetonă, se obține pornindu-se de la acetonă prin condensare cu acid azotos:


$$CH_3—CO—CH_3 + O=NOH \longrightarrow H_2O + CH_3—CO—CH=NOH$$

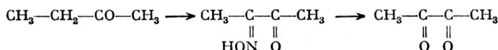
Se obține astfel izonitrozoacetona, care este oxima metilglioxalului și poate fi transformată în acest compus prin hidroliză cu acizi diluați.

Nitrozarea cetonelor este o reacție generală și se realizează fie în cataliză acidă (HCl), prin tratarea directă a cetonei cu acid azotos la rece, fie în cataliză bazică, prin reacția cetonei cu esteri ai acidului azotos (nitrit de metil sau de izoamil) în prezența etoxidului de sodiu. Grupa izonitrozo intră la grupa CH_2 sau CH_3, din imediata vecinătate a carbonilului.

Prin nitrozarea acetofenonei se obține, în mod asemănător, izonitrozoacetofenona care, prin hidroliză, trece în *fenilglioxal* sau *benzoilformaldehidă:*

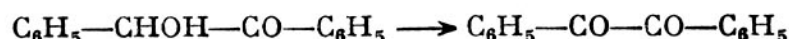

$$C_6H_5—CO—CH_3 \longrightarrow C_6H_5—CO—CH=NOH \longrightarrow C_6H_5—CO—CHO$$

Această metodă se poate aplica și la prepararea dicetonelor. *Butandiona* sau *diacetilul* se obține pornindu-se de la metil-etil-cetonă, trecînd prin izonitrozo-metil-etil-cetonă:


$$CH_3—CH_2—CO—CH_3 \longrightarrow CH_3—\underset{\underset{HON}{\|}}{C}—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 \longrightarrow CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$$

Diacetilul este un lichid galben, cu p.f. 88°, care se găsește în cantități mici în unele uleiuri eterice (cuișoare) și în unt, a cărui aromă o determină.

Benzilul, cea mai simplă 1,2-dicetonă din seria aromatică, se formează prin oxidarea benzoinei cu acid azotic sau cu soluție Fehling:

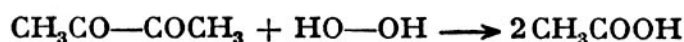

$$C_6H_5—CHOH—CO—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$$

Benzilul formează cristale de culoare galbenă, mai deschisă decît a dialdehidelor și a dicetonelor alifatice; p. t. 95°.

Proprietăți chimice. În compușii 1,2-dicarbonilici, grupele carbonil sînt deosebit de reactive, ceea ce se vede și din ușurința cu care se polimerizează dialdehidele.

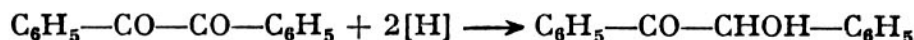
Compușii din această clasă dau, în general, toate reacțiile monoaldehidelor și monocetonelor: de ex. reacția cianhidrină, reacția cu bisulfitul de sodiu, condensarea aldolică, formarea de oxime, fenilhidrazone etc. (Excepție fac dicetonele aromatice de felul benzilului, care au o reactivitate ceva mai mică.) Se observă însă și unele reacții specifice, determinate de prezența celor doi carbonili.

1. Legătura dintre grupele carbonil se rupe oxidativ deosebit de ușor, cu apă oxigenată:



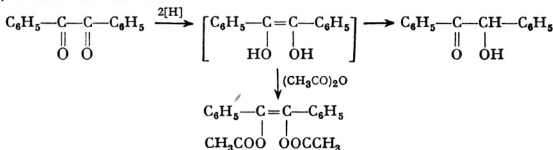
$$CH_3CO—COCH_3 + HO—OH \longrightarrow 2\,CH_3COOH$$

2. Reducerea α-dicetonelor duce la ceto-alcooli: din benzil, de ex., se obține benzoina:



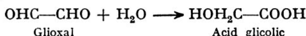
$$C_6H_5—CO—CO—C_6H_5 + 2[H] \longrightarrow C_6H_5—CO—CHOH—C_6H_5$$

Sistemul de duble legături conjugate al celor doi carbonili adiționează hidrogenul în poziția 1,4. Diolul nesaturat care se formează (în cazul benzilului, dihidroxistilbenul) nu se poate însă izola, fiindcă se izomerizează:

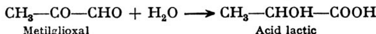


Dovada formării intermediare a acestui diol a fost adusă prin executarea reducerii (cu zinc și acid sulfuric) în mediu de anhidridă acetică, în care diolul se acetilează pe măsură ce se formează (Thiele). Diacetil-derivatul se obține în două forme stereoizomere *cis-trans*.

3. Aldehidele 1,2-dicarbonilice suferă, în soluție alcalină, o reacție Cannizzaro intramoleculară, care duce la hidroxi-acizi:

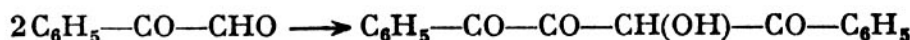


$$\underset{\text{Glioxal}}{OHC—CHO} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid glicolic}}{HOH_2C—COOH}$$



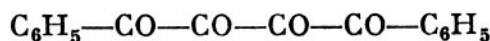
$$\underset{\text{Metilglioxal}}{CH_3—CO—CHO} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid lactic}}{CH_3—CHOH—COOH}$$

4. Fenilglioxalul dă, sub influența catalitică a cianurii de potasiu, o condensare de tip benzoinic, în totul asemănătoare cu a aldehidelor aromatice (p. 703):



$$2\,C_6H_5—CO—CHO \longrightarrow C_6H_5—CO—CO—CH(OH)—CO—C_6H_5$$

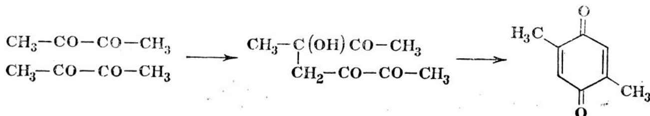
Produsul acestei reacții, *benzoilformoina*, trece prin oxidare cu acid azotic (în același mod ca benzoina) în *difenil-tetracetonă*:



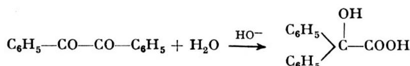
$$C_6H_5—CO—CO—CO—CO—C_6H_5$$

Substanța aceasta formează un monohidrat galben, cristalizat, cu p.t. 88°, care pierde la încălzire apă și se transformă în tetracetona liberă. Aceasta are o culoare roșie. Expusă la aer, tetracetona absoarbe apă și dă din nou monohidratul.

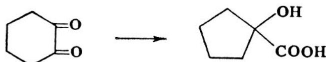
5. 1,2-Dicetonele alifatice se condensează, în prezența alcaliilor diluate, după schema aldolică-crotonică, dînd compuși ciclici. Din diacetil se obține 2,5-*dimetilchinona* (xilochinona):



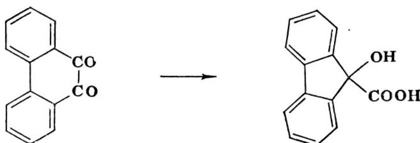
6. *Transpoziția benzilică* este o reacție caracteristică a 1,2-dicetonelor. Benzilul, încălzit cu hidroxid de sodiu diluat, trece ușor și cu randament mare în acidul hidroxi-difenilacetic sau *acidul benzilic* (Liebig, 1838):



Transpoziția benzilică la dicetonele ciclice, cum este ciclohexandiona-1,2, este însoțită de o îngustare a ciclului (O. Wallach, 1916):

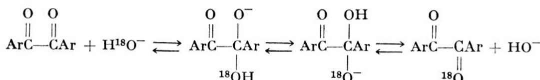


Asemănătoare este transpoziția fenantren-chinonei (p. 354), prin care se formează un hidroxi-acid din seria fluorenului (p. 370):



Mecanismul transpoziției benzilice este în prezent complet lămurit:

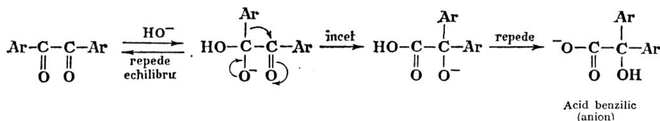
Benzilul schimbă oxigenul său, în contact cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu, cu viteză mai mare decît viteza transpoziției. Aceasta dovedește stabilirea unui echilibru preliminar (H. C. Urey, 1938):



Măsurătorile de viteză de reacție au arătat că transpoziția benzilică este o reacție bimoleculară (ireversibilă), de ordinul I față de benzil și tot de ordinul I față de ionul hidroxil (F. H. Westheimer, 1936):

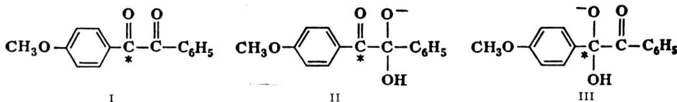
$$\frac{d[\text{ac. benzilic}]}{dt} = k_2[\text{benzil}][\text{HO}^-]$$

Rezultă de aici următorul mecanism de reacție (propus de C. K. Ingold, 1928):



Acid benzilic (anion)

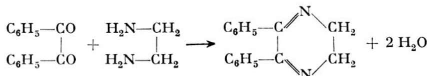
Lucrîndu-se cu *p*-metoxibenzil, marcat la una din grupele CO cu ^{14}C (I), s-a constatat că grupa fenil migrează de două ori mai repede decît grupa *p*-metoxifenil (J. D. Roberts, 1951). Acest rezultat este surprinzător, la prima vedere, fiindcă în transpoziția pinacolică (în care migrează, ca și în cazul de față, grupe alchil sau aril, împreună cu cei doi electroni de legătură) grupa *p*-metoxifenil migrează mult mai repede decît fenilul (p. 474). În realitate, diferența de viteză de reacție observată nu are nici o legătură cu „aptitudinile de migrare" presupuse ale celor două grupe aril, ci dovedește numai că intermediarul II este mai stabil și se formează în proporție mai mare decît III:



Explicația aceasta este complet plauzibilă, căci grupa CO marcată este mai bogată în electroni, din cauza vecinătății cu grupa metoxil donoare de electroni, și din cauza aceasta este mai puțin electrofilă decît grupa CO vecină.

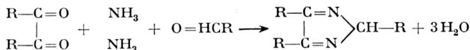
Prin tratarea benzilului cu metoxid de potasiu, în soluție de metanol, sau cu *terț*-butoxid de potasiu, în soluție de *terț*-butanol se produce o transpoziție de același tip ca în soluție apoasă, dar se obțin esterii acidului benzilic cu alcoolii respectivi (W. E. Doering, 1956).

7. *Sinteze de compuși heterociclici.* Compușii 1,2-dicarbonilici se condensează ușor cu 1,2-diamine primare, dînd derivați ai pirazinei. Benzilul dă cu etilendiamina, 2,3-difenil-dihidropirazina:

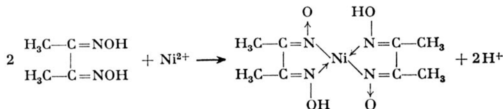


Cu 1,2-fenilendiamina, compușii 1,2-dicarbonilici se condensează în mod similar, dînd derivați ai *chinoxalinei*, după cum s-a formulat în alt loc (p. 574).

Cu amoniac și aldehide, compușii 1,2-dicarbonilici trec în derivați ai *imidazolului* sau *glioxalina:*



8. *Complecși metalici.* Derivații funcționali azotați ai dialdehidelor și ai dicetonelor formează, cu metalele, combinații complexe interne. Interes deosebit pentru chimia analitică prezintă *diacetildioxima* sau *dimetilglioxima* (obținută din izonitrozo-metil-etil-cetonă, descrisă mai sus, și hidroxilamină). Aceasta formează cu ionii de nichel un precipitat insolubil de culoare roz (L. A. Ciugaev, 1906):



Reactivul lui Ciugaev a fost primul reactiv organic folosit în chimia analitică. În figura 68 este redată configurația complexului dimetilglioximei cu nichelul, după o diagramă de raze X (Fourier). Remarcabilă este legătura de hidrogen, deosebit de scurtă, cu atomul H situat probabil exact la mijloc între cei doi atomi O.

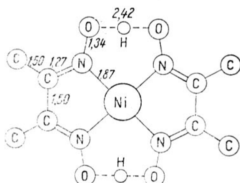
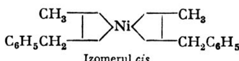
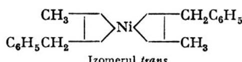


Fig. 68. Complexul dimetilglioximă-nichel, cu configurație plană, determinată cu raze X.

Conform teoriei mecanicii cuantice, nichelul folosește, în complecșii de acest tip, patru orbitali hibrizi ($3d4sp^2$), care trebuie să fie situați în același plan (L. Pauling, 1931). În consecință, complecșii cu nichel ai derivaților nesimetrici ai dimetilglioximei, de forma $R_1C(NOH)—C(NOH)R_2$, trebuie să existe ca izomeri *cis-trans*. O asemenea izomerie nu ar fi posibilă, dacă cei patru orbitali ai nichelului ar avea configurație tetraedrică. În cazul metilbenzilglioximei au fost izolați cei doi izomeri prevăzuți de teorie (S. Sugden, 1932):

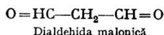


Izomerul *cis*



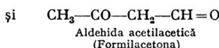
Izomerul *trans*

Combinații 1,3-dicarbonilice. Aldehidele din această serie, cum ar fi:



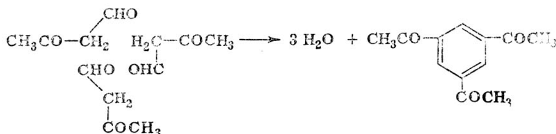
Dialdehida malonică

și



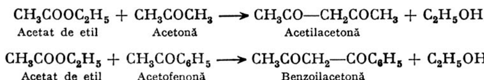
Aldehida acetilacetică (Formilacetona)

nu pot fi izolate în stare liberă fiindcă reactivitatea grupei metilenice, situată între două grupe carbonil, este atît de mare încît se produce o autocondensare, chiar în soluție, și se formează un derivat al benzenului. Din formilacetonă se obține triacetilbenzenul:



Formilacetona formează o combinație sodată stabilă (vol. II). Prin acidularea ei se obține, în locul formilacetonei libere, triacetilbenzenul în modul arătat mai sus.

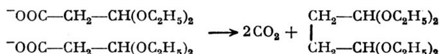
1,3-*Dicetonele* sau β-*dicetonele* sînt lichide stabile, incolore, distilabile. Metoda generală de preparare constă în condensarea unui ester cu o cetonă în prezența sodiului metalic, a alcoxidului sau a amidurii de sodiu (condensări de esteri, condensări Claisen):



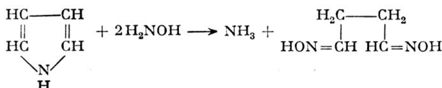
Metodele de preparare și proprietățile β-dicetonelor sînt mult asemănătoare cu ale esterilor β-cetonici. De aceea aceste două clase de combinații vor fi tratate împreună în vol. II, cap. „Acizi β-cetonici".

Combinații 1,4-dicarbonilice. Cea mai simplă 1,4-dialdehidă, *succindialdehida*, se obține dintr-o hidrocarbură, 1,5-hexadiena sau dialilul (v. p. 301), prin ruperea dublelor legături cu ozon:

O altă metodă constă în electroliza sării de potasiu a acetalului acidului formilacetic. Reacția urmează același drum cu sinteza etanului după Kolbe (p. 225) și duce la acetalul succindialdehidei, din care se poate obține aldehida liberă prin hidroliză cu acizi diluați:



Succindialdehida se mai poate prepara și din pirol, care suferă, cînd este tratat cu hidroxilamină, o curioasă deschidere a ciclului, cu formarea oximei succindialdehidei:

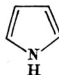


Prin hidroliza acestei oxime se obține o soluție a succindialdehidei ce poate fi folosită în sinteze. Succindialdehida este un lichid incolor, care se polimerizează cu mare ușurință.

Printre reacțiile succindialdehidei (și în general ale tuturor combinațiilor 1,4-dicarbonilice) prezintă un interes deosebit ciclizarea, care are loc sub influența acizilor diluați sau a clorurii de zinc, a hidrogenului sulfurat (sau P_2S_5) și a amoniacului; în aceste reacții se formează cele trei combinații heterociclice fundamentale, cu cicluri de cinci atomi, *furanul*, *tiofenul* și *pirolul*:

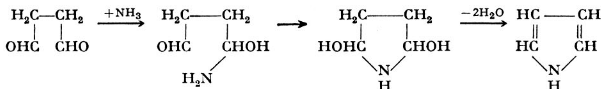
Furan

Tiofen



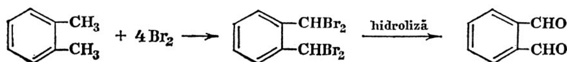
Pirol

Mecanismul probabil al reacției, formulat pentru pirol, este următorul:

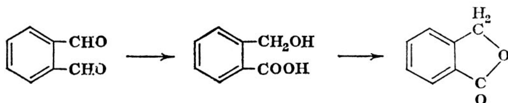


La fel reacționează și acetonilacetona, $CH_3COCH_2—CH_2COCH_3$, (prepararea v. vol. II, cap. „Acizi β-cetonici") care dă 2,5-dimetil-derivați ai furanului, pirolului și tiofenului.

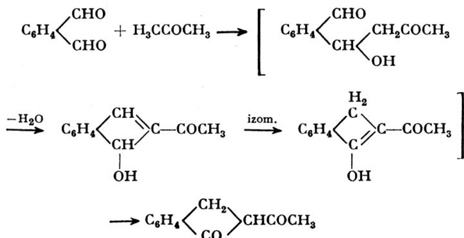
Dintre derivații 1,4-dicarbonilici aromatici vom menționa *o-ftalaldehida*. Compusul acesta se prepară pornindu-se de la *o*-xilen, prin aplicarea unei metode cunoscute:



Ftalaldehida formează cristale gălbui (p. t. 56°) și dă multe dintre reacțiile normale ale aldehidelor aromatice. Așa de ex., sub acțiunea hidroxizilor alcalini concentrați are loc o reacție Cannizzaro intramoleculară, care duce la un hidroxi-acid. Acesta nu se poate însă izola, fiindcă elimină imediat o moleculă de apă și trece în lactona corespunzătoare, *ftalida*:



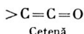
Condensările de tip aldolic iau, la ftalaldehidă, un curs neașteptat din cauza participării ambelor grupe formil, apropiate în spațiu. Se formează cetone ale hidrindenului, hidrindone sau indanone, de ex. cu acetonă, în prezența hidroxizilor alcalini, se obține 2-acetilhidrindona. Intermediar apar următorii produși probabili, neizolabili:



m-Ftalaldehida şi *p-ftalaldehida* arată reacţiile normale ale aldehidelor. Grupele aldehidice, fiind mai depărtate unele de altele, nu se influenţează reciproc ca în *o*-ftalaldehidă.

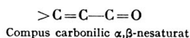
3. COMBINAŢII CARBONILICE NESATURATE

Cînd în aceeaşi moleculă se află o grupă carbonil şi o legătură dublă C=C, aceste grupe pot fi cumulate, conjugate sau izolate. În primul caz combinaţiile respective sînt *cetenele*, în al doilea caz rezultă combinaţii carbonilice 1,2 sau α,β-nesaturate:



$>C=C=O$

Cetenă



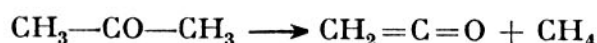
$>C=C—C=O$

Compus carbonilic α,β-nesaturat

În aceste combinaţii, cele două grupe reactive se influenţează mult una pe alta, aşa că apar proprietăţi fizice şi mai ales chimice noi. În alţi compuşi carbonilici nesaturaţi, în care grupa carbonil este mai depărtată de legătura dublă C=C, influenţa reciprocă este mai mică şi fiecare din grupe îşi păstrează, într-o mare măsură, individualitatea ei.

A. Cetene

1. Cetenele (descoperite de H. Staudinger, 1905) se obţin cel mai uşor prin reacţii de descompunere termică. Astfel, *cetena* simplă se formează la piroliza acetonei sau a anhidridei acetice (T. M. Wilsmore, 1907):



$$CH_3—CO—CH_3 \longrightarrow CH_2=C=O + CH_4$$

Reacţia aceasta se realizează, în laborator, cu ajutorul unui reactor a cărui piesă esenţială este o spirală de sîrmă incandescentă cufundată în vapori de acetonă (randament 90—95%). Industrial, cetena se obţine trecînd vapori de acetonă, prin tuburi de oţeluri aliate speciale, la 700°.

Cetena gazoasă, formată în reacţie, se culege fie într-un dizolvant inert (eter sau acetonă) răcit cît mai bine (— 78°), fie direct în substanţa cu care reacţionează.

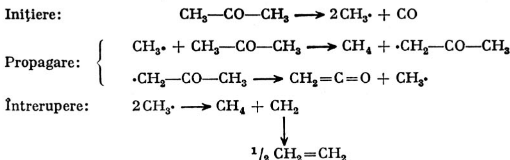
O metodă de asemenea aplicată în industrie este piroliza acidului acetic, în tuburi de oţel special. Drept catalizator se adaugă, în cantitate mică, un compus volatil al fosforului (de ex. fosfat de etil):

$$CH_3COOH \longrightarrow CH_2=C=O + H_2O$$

Cei doi produşi de reacţie trebuie separaţi repede pentru a se evita recombinarea lor.

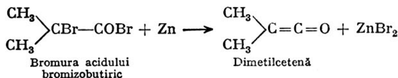
Prin piroliza anhidridei acidului propionic se obţine, în mod asemănător, *metilcetena*, $CH_3—CH=CO$.

Aceste reacţii pirolitice decurg prin radicali liberi, de ex.:

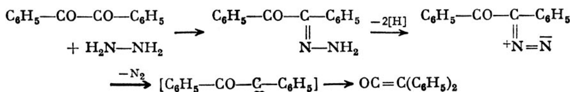


Aşa se explică micile cantităţi de etenă şi oxid de carbon ce se găsesc în gazul de reacţie.

2. Metoda cea mai veche (1905) pentru obţinerea cetenelor constă în tratarea bromurilor sau clorurilor acizilor α-bromuraţi (nu a celor α-cloruraţi) cu metale, în special cu zinc:

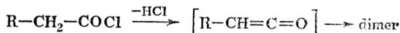


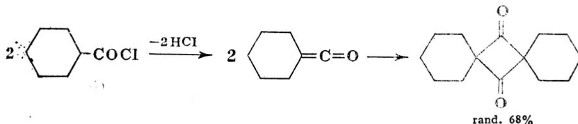
3. *Difenilcetena* se prepară din monohidrazona benzilului, care se transformă prin oxidare cu oxid mercuric (v. p. 613) în derivatul diazoic, colorat, nestabil, iar acesta se descompune prin încălzire în soluţie benzenică. Se degajă azot şi simultan migrează o grupă fenil (G. Schroeter, 1909):



După cum se vede, în această reacţie are loc o migrare a grupei fenil, asemănătoare cu aceea care se produce în transpoziţia Wolff.

4. Prin tratarea clorurilor acide cu amine terţiare, cel mai bine cu trimetilamină, într-un dizolvant inert (eter, benzen), la temperatura camerei, se elimină HCl şi se formează cetene, care însă, cu puţine excepţii, se dimerizează imediat (Staudinger, 1907). De aceea, metoda este folosită mai mult pentru prepararea dimerilor:





Se obţin prin această metodă, în formă monomeră, numai cetenele cu tendinţă redusă de polimerizare, ca difenilcetena.

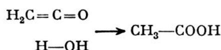
Proprietăţi. *Cetena*, $CH_2{=}CO$ (p.f. —41°) şi *metilcetena*, $CH_3{-}CH{=}CO$ sînt gaze la temperatura obişnuită; *dimetilcetena*, $(CH_3)_2C{=}CO$, (p.f. +34°), *difenilcetena*, $(C_6H_5)_2C{=}CO$, (p.f. 120°/3,5 mm) şi celelalte cetene sînt lichide.

Se disting formal *aldo-cetene* ($RCH{=}CO$) şi *ceto-cetene* ($R_2C{=}CO$). Primele sînt incolore, cele din urmă colorate, dimetilcetena galben, difenilcetena portocaliu. Culoarea se păstrează atît în stare de vapori cît şi în stare solidă. Cetenele, în special cele inferioare, au un miros puternic, înecăcios.

Cetenele se socotesc printre combinaţiile cele mai reactive ce se cunosc. Ele trebuie ferite de umezeală, iar ceto-cetenele şi de oxigenul din aer, cu care se combină repede. Soluţiile cetenei simple se polimerizează, chiar la —80°, încet, iar la temperatura camerei polimerizarea are loc în scurtă vreme, cu degajare de căldură. Ceto-cetenele sînt mai stabile; dimetilcetena poate fi conservată cîteva ore, iar difenilcetena, dacă este pură, chiar cîteva luni.

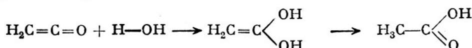
Cetena este o substanţă la fel de toxică ca fosgenul.

Reacţii. 1. Cu apa, cetenele se combină, cu o mare viteză, dînd acizi:

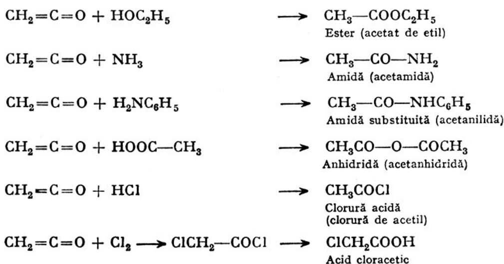


Din cauza acestei reacţii, cetenele pot fi considerate ca anhidride monomoleculare ale acizilor.

Adiţia se produce, în aparenţă, la legătura dublă C=C. Mecanismul acesta nu este însă sigur, căci tot aşa de bine se poate admite că adiţia are loc întîi la grupa carbonil şi este apoi urmată de migrarea unui proton:



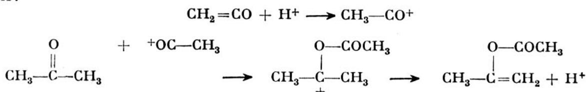
2. Cu substanţe conţinînd „hidrogen activ" (p. 449): alcooli, amoniac, amine primare şi secundare şi acizi, cetenele reacţionează dînd derivaţi funcţionali ai acizilor:



Datorită acestor reacţii, cetenele pot fi socotite drept cei mai puternici agenţi de acilare ce se cunosc. În special cetena simplă serveşte pentru obţinerea derivaţilor acetilaţi ai alcoolilor, fenolilor, aminelor primare şi secundare. Asupra altor metode de acilare, acetilarea cu cetenă are avantajul de a se putea aplica la rece, în dizolvanţi inerţi, în absenţa bazelor. Reacţia cetenei cu acidul acetic, ducînd la anhidridă acetică, se aplică industrial.

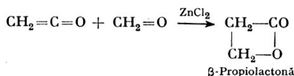
Cetenele reacţionează cu cetonele în prezenţă de catalizatori acizi, dînd *esteri ai formelor lor enolice*. Cu acetona se obţine astfel acetatul de izopropenil:

$$CH_2{=}CO + H^+ \longrightarrow CH_3{-}CO^+$$

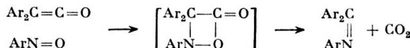


Acetatul de izopropenil este un bun agent de acetilare.

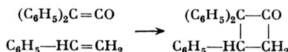
3. Cetenele participă la cicloadiţii cu numeroase substanţe conţinînd grupe C=C, C=O, C=N, N=O şi N=N, dînd compuşi cu cicluri de patru atomi. Astfel, cu aldehidele, cetenele dau β-*lactone*:



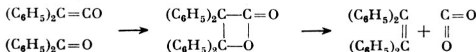
Cu nitrozo-derivaţii, cetenele dau azometine:



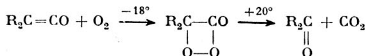
Difenilcetena se adiţionează în mod similar la alchene cu dublă legătură reactivă, de ex. la stiren:



Uneori, produsul de adiţie cu ciclu de patru atomi nu este izolabil, dar se obţin moleculele rezultate din el prin descompunere: la încălzirea benzofenonei cu difenilcetenă se obţine tetrafeniletenă şi bioxid de carbon, a căror formare nu se poate explica decît prin descompunerea termică a produsului intermediar de adiţie (β-lactonă):



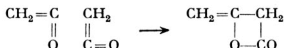
4. Ceto-cetenele reacţionează uşor cu oxigen (aer uscat) la temperatură joasă, dînd peroxizi explozivi, dar care se pot descompune încet, la temperatura camerei, în cetone şi CO_2:



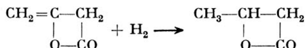
Prin autoxidare, la temperatura camerei, se obţin peroxizi polimeri, mai stabili.

Dimerii cetenelor. *Dicetena*, dimerul cetenei simple, se obţine conducînd curentul de cetenă, metan şi acetonă nereacţionată, produs de un reactor de cetenă, printr-un sistem de condensare răcit cu bioxid de carbon solid şi lăsînd soluţia acetonică de cetenă obţinută astfel să se încălzească, timp de 24 de ore, pînă la temperatura camerei. Alături de dicetenă se mai formează şi alţi polimeri ai cetenei, de care dicetena se separă prin distilare.

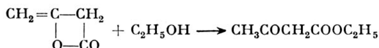
Dicetena este un lichid cu p.f. 127°, nemiscibil cu apa, foarte lacrimogen şi sufocant. Prin diferite metode fizice şi reacţii chimice (v. mai jos) s-a stabilit că dicetena are structura unei β-lactone nesaturate:



La conservare, dicetena se polimerizează în continuare, dînd polimeri superiori. Încălzită, cel mai bine în contact cu o spirală de sîrmă incandescentă, se depolimerizează dînd cetenă. Prin hidrogenare catalitică se obţine β-butirolactona:



Adiţia de alcooli duce la *esteri ai acidului acetilacetic*:



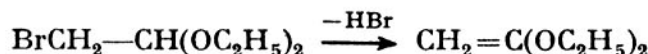
Reacţia aceasta se aplică şi industrial pentru fabricarea esterului acetilacetic. Adiţia deuterometanolului, CH_3OD, duce la $CH_2DCOCH_2COOCH_3$, iar adiţia bromului la $CH_2BrCOCH_2COBr$. Aceste reacţii confirmă structura β-lactonică a dicetenei.

Dimerii ceto-cetenelor sînt derivaţi simetrici ai ciclobutandionei:

Structurile de acest fel au fost dovedite prin sinteză.

Metilcetena, $CH_3—CH=CO$, dă doi dimeri diferiţi: unul cu structură β-lactonică, celălalt cu structură ciclobutandionică. Ambele tipuri de dimeri ai cetenelor se formează prin reacţii de cicloadiţie [2+2] (v. p. 233).

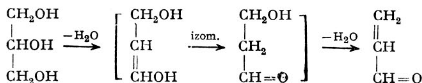
Acetalii cetenelor **se obţin prin diferite reacţii de eliminare, de ex. pornind de la bromacetali, prin tratare cu *terţ*-butoxid de potasiu, $(CH_3)_3COK$ (Mc Elwain):**



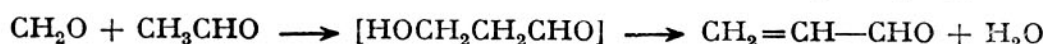
Reacţiile acetalilor cetenelor se aseamănă mult cu ale cetenelor. Astfel, prin hidroliză blîndă se obţine acetat de etil şi etanol, iar prin tratare cu brom se formează bromacetat de etil, $BrCH_2COOEt$, şi bromură de etil.

B. Combinații carbonilice α,β-nesaturate

1. Cel mai simplu reprezentant al clasei este *acroleina* sau *propenalul*, o substanță care se obține din glicerină, prin distilare cu acid sulfuric sau cu bisulfat de potasiu:



Industrial se obține acroleină prin condensarea formaldehidei cu acetaldehidă, în fază gazoasă, în prezența vaporilor de apă, la 300° și presiune atmosferică, peste un catalizator de silicat de sodiu depus pe gel de silice:



Un procedeu mai bun constă în descompunerea termică, la 520°, a eterului alilic (obținut ca produs secundar la fabricarea alcoolului alilic din clorură de alil; p. 454):

2. Bioxidul de mangan activ, preparat într-un anumit mod, este un oxidant specific al alcoolilor primari și secundari α,β-nesaturați (precum și al alcoolilor acetilenici și benzilici), pe care îi transformă numai în aldehidele sau cetonele corespunzătoare. Reacția se efectuează la temperatura camerei, prin agitarea soluției alcoolului într-un dizolvant inert (eter, eter de petrol) cu oxidantul.

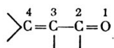
Despre oxidarea propenei la acroleină, în cataliză heterogenă, v. pagina 456.

3. Multe aldehide și cetone α,β-nesaturate pot fi obținute prin reacții de condensare crotonică între aldehide și cetone, sau prin deshidratarea aldolilor respectivi. Printre aldehidele și cetonele nesaturate, accesibile pe calea aceasta, vom menționa: *aldehida crotonică*, $CH_3CH{=}CHCHO$, *aldehida tiglică*, $CH_3{-}CH{=}C(CH_3)CHO$, *aldehida cinamică*, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CHO$, și dintre cetone: *etilidenacetona*, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$, *oxidul de mesitil*, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$, și *benzilidenacetona*, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$ (v. p. 680).

4. Cetone nesaturate se obțin prin acilarea alchenelor cu cloruri acide, în condițiile reacției Friedel-Crafts, după cum s-a arătat în alt loc (p. 668).

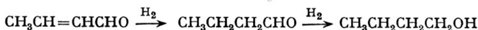
Proprietăți fizice. Din cauza conjugării legăturilor duble C=C și C=O, unele dintre proprietățile fizice ale aldehidelor și cetonelor α,β-nesaturate sînt modificate în mod caracteristic, putînd servi pentru decelarea acestui tip de conjugare. Astfel, *refracția moleculară* a aldehidelor și cetonelor α,β-nesaturate arată o *exaltație* (adică valoarea refracției moleculare determinată experimental este mai mare decît cea calculată din refracții atomice sau din refracții de legătură; v. exemple p. 120). Un alt mijloc sigur pentru recunoașterea unui sistem de duble legături conjugate într-o moleculă este *spectrul de absorbție în ultraviolet* (v. vol. II, „Relații între spectrele electronice și structura compușilor organici").

Proprietăţi chimice. Sistemul de duble legături conjugate, din aldehidele și cetonele α,β-nesaturate:

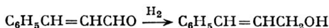


poate da naştere la trei tipuri diferite de reacţii de adiţie: în poziţia 1,2, în poziţia 3,4 şi în poziţia 1,4. Producerea uneia sau alteia dintre aceste reacţii este determinată de natura reactantului şi de condiţiile de reacţie, adică de mecanismul de reacţie.

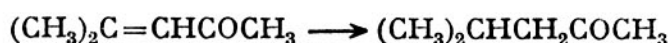
1. *Hidrogenarea compuşilor carbonilici α,β-nesaturaţi. a. Hidrogen molecular în cataliză heterogenă.* Toate semnele sînt pentru reacţii independente la legăturile C=C şi C=O. Astfel, aldehidele α,β-nesaturate, hidrogenate incomplet, dau de obicei un amestec de aldehidă saturată şi de alcool. Hidrogenarea energică duce la alcoolul saturat, de ex. din crotonaldehidă, în fază gazoasă, peste nichel la 150°, se obţine un amestec de aldehidă saturată şi de alcool, sau numai acest compus din urmă:



În acest caz, legătura C=C reacţionează deci mai repede decît C=O. Cu un catalizator de platină activat, prin urme de ioni Fe^{2+}, pentru hidrogenarea grupei carbonil, se poate hidrogena (în fază lichidă) numai această grupă. Astfel, din aldehidă cinamică se obţine alcoolul nesaturat corespunzător:



La cetonele α,β-nesaturate adiţia primei molecule de hidrogen se face numai la dubla legătură C=C. Astfel, din oxid de mesitil sau din benzilidenacetonă, cu paladiu pe suport de cărbune sau de $CaCO_3$, se obţine izobutil-metil-cetonă, respectiv 4-fenilbutanonă:

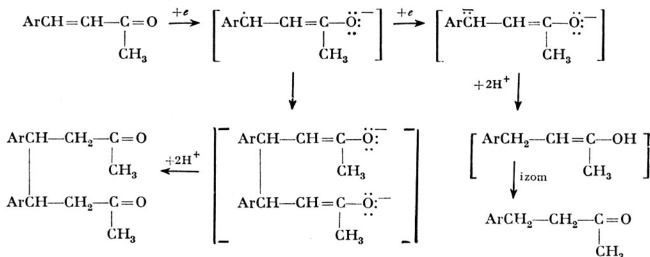


În general se observă că sistemul conjugat C=C—C=O din aldehidele şi cetonele nesaturate se hidrogenează mai greu decît legătura C=C izolată. Compuşii care, în afară de un asemenea sistem conjugat, conţin şi o legătură C=C izolată se hidrogenează întîi la această legătură.

b. „Hidrogen în stare născîndă“. Deosebit de interesant este faptul că dubla legătură C=C, din compuşii α,β-nesaturaţi, se poate hidrogena cu amalgam de sodiu în soluţie alcoolică apoasă sau, uneori, chiar cu zinc şi acid acetic.

După cum s-a mai spus, hidrogenările cu „hidrogen în stare născîndă“ sînt în realitate adiţii de electroni cedaţi de metale. În general nu pot fi hidrogenaţi prin această metodă decît compuşii capabili să adiţioneze metale alcaline. Hidrocarburile cu duble legături izolate nu adiţionează metale alcaline şi nu pot fi hidrogenate cu amalgam de sodiu, spre deosebire de hidrocarburile cu duble legături conjugate care dau ambele aceste reacţii (p. 296 şi 306). De asemenea grupa carbonil adiţionează metale (p. 457) şi poate fi hidrogenată cu hidrogen în stare născîndă, (p. 443). Capacitatea dublei legături C=C, din cetonele α,β-nesaturate, de a se hidrogena cu

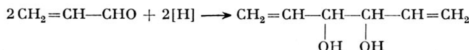
metale în curs de dizolvare, se datorește conjugării cu grupa C=O. Adiția are loc în două etape, de ex. în cazul benzilidenacetonei (Ar = C_6H_5):



După cum se vede, prin adiția unui electron se formează un anion-radical. Acesta fie adiționează un al doilea electron și dă un dianion care extrage protoni din apă și dă cetona saturată, fie se dimerizează, la fel ca în condensarea pinacolică (p. 456).

Caracterul electrochimic al hidrogenărilor cu metale în curs de dizolvare reiese și din condițiile experimentale ale acestei reacții. Amalgamul de sodiu foarte pur nu reacționează decît încet cu apa, dar hidrogenează bine compușii organici. Amalgamul de sodiu impurificat cu fer nu este un bun agent de hidrogenare, dar degajă intens hidrogen, în contact cu apa, probabil din cauza micșorării supratensiunii hidrogenului. Hidrogenarea cu dimerizare, de tipul descris mai sus, se realizează bine cu aliaje de două metale, de ex. zinc și cupru.

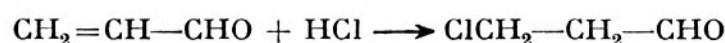
La aldehidele α,β-nesaturate se observă adesea condensări pinacolice normale, de ex.:



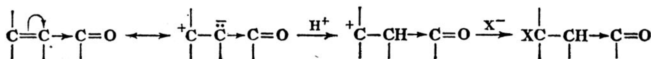
2. *Oxidarea* aldehidelor nesaturate, pentru a obține acizii corespunzători, nu este posibilă cu agenții oxidanți obișnuiți, pentru că aceștia atacă și dubla legătură în modul cunoscut (p. 254). Oxidul de argint este unul dintre puținii agenți oxidanți care nu reacționează decît cu grupa aldehidică și care permite deci oxidări de felul: acroleină ⟶ acid acrilic.

3. *Adiții de reactanți electrofili.* Halogenii, care nu au nici o afinitate pentru grupa carbonil, se adiționează numai la dubla legătură alchenică (3,4):

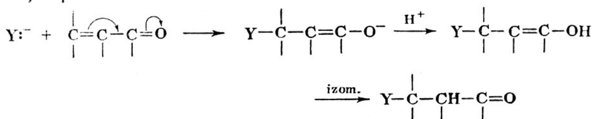
Hidracizii se adiționează de asemenea ușor, atomul de halogen ocupînd poziția cea mai depărtată (β) față de carbonil:



După cum se vede, atomul de halogen se leagă, contrar regulii lui Markovnikov (p. 252), la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen. Se recunoaște efectul inductiv, atrăgător de electroni, al grupei carbonil:

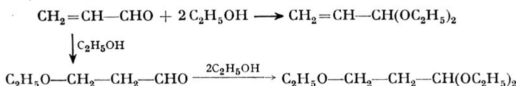


4. *Adiții de reactanți nucleofili.* După cum se știe, dubla legătură C=C izolată reacționează numai cu reactanți electrofili (p. 198). În aldehidele și cetonele α,β-nesaturate, legătura C=C este uneori atît de mult activată, prin efectul de conjugare al dublei legături CO vecine, încît poate adiționa și reactanți nucleofili. Reactantul nucleofil (donor de electroni) se leagă în poziția β:



Aceste reacții iau astfel forma unor adiții în poziția 1,4. Alături de asemenea reacții, reactanții nucleofili dau și adiții normale, la grupa CO. Nu există o regulă generală pentru a prevedea care dintre cele două reacții posibile se va produce într-un anumit caz particular.

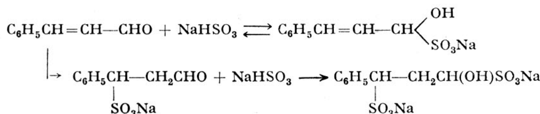
a. Prin tratarea acroleinei cu etanol (exces) în prezență de HCl, nu se obține decît puțin acetal de acroleină, produsul principal fiind β-etoxipropionaldehida și acetalul ei:



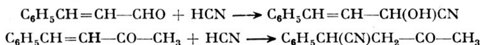
Aldehida crotonică se comportă la fel, la tratare cu alcooli și catalizatori acizi. Prin tratare cu metanol, în prezență de alcalii, se formează însă numai $CH_3CH(OCH_3)CH_2CHO$, care firește, în mediu bazic, nu se poate acetaliza.

(Acetalii aldehidelor nesaturate se pot obține prin metoda cu ortoformiat (p. 674) sau prin eliminare de halogen din dihalogeno-derivat.)

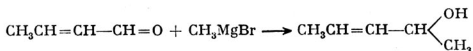
b. Aldehidele α,β-nesaturate adiționează două molecule de bisulfit de sodiu. Astfel, aldehida cinamică dă, cu bisulfitul de sodiu, întîi o combinație bisulfitică (p. 675), greu solubilă, care însă, în contact cu un exces de soluție de bisulfit de sodiu, se transformă într-un compus disulfonic, ușor solubil:



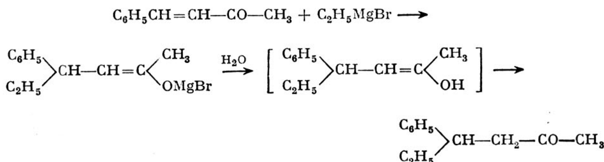
c. Aldehidele α,β-nesaturate dau de obicei cianhidrine normale; dimpotrivă, cetonele adiționează acid cianhidric în 1,4:



d. Derivaţii organo-magnezieni se adiţionează la aldehidele nesaturate, în majoritatea cazurilor, numai la grupa carbonil:

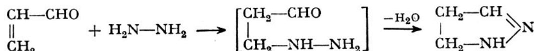


La cetone, de ex. la benzilidenacetonă, adiţia se face în ambele moduri, dar în multe cazuri predomină adiţia în 1,4:



Calea adoptată de reacţie, adiţie în 1,2 sau 1,4, depinde, într-o mare măsură, de natura derivatului magnezian şi chiar de puritatea magneziului utilizat (urme de Cu(I) favorizează adiţia 1,4; Kharasch, 1941).

e. Participarea ambelor grupe nesaturate la reacţii de adiţie poate duce şi la ciclizări. Astfel, din acroleină şi hidrazină se obţine un compus heterociclic, *pirazolina*:



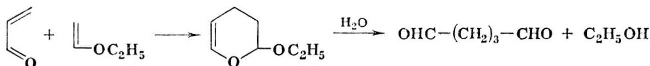
f. O deosebită importanţă sintetică prezintă adiţia, la cetone α,β-nesaturate, a compuşilor ce formează uşor anioni organici, cum sînt esterul malonic şi esterul acetilacetic (v. p. 774 şi vol. II, „Reacţia Michael").

5. Aldehidele şi cetonele α,β-nesaturate participă ca filodiene la sinteze dien, după cum s-a arătat la pagina 298.

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Propenalul, aldehida acrilică, acroleina*, $CH_2{=}CH{-}CHO$, este un lichid mobil, solubil în apă, cu p.f. 52°, cu miros înecăcios şi înţepător. Metodele de preparare au fost descrise la pagina 724.

Acroleina se polimerizează uşor, uneori chiar în timpul preparării, dînd un polimer macromolecular amorf, ce nu şi-a găsit încă utilizări tehnice. Reacţia aceasta este probabil o polimerizare vinilică, radicalică (p. 265) şi nu o polimerizare aldehidică, ionică (p. 704), căci ea este promovată de lumină, de oxigen şi de peroxizi şi este inhibată de urme de hidrochinonă etc. În prezenţă de inhibitori, acroleina monomeră poate fi conservată timp îndelungat. Cu ocazia studiului acestei reacţii de polimerizare au fost descoperiţi „antioxidanţii" sau inhibitorii de autoxidare şi polimerizare (Moureu şi Dufraisse, 1922).

Se cunoaște și un dimer al acroleinei, rezultat dintr-o sinteză dien. Acroleina dă o sinteză dien cu eterii vinilici, ducînd la un derivat de *dihidropiran*. Acesta trece ușor, prin hidroliză, în aldehida glutarică (K. Alder, 1953):



Buten-2-al-1, *crotonaldehida*, $CH_3CH{=}CH{-}CHO$, este un lichid incolor, cu p.f. 102°, care se prepară din aldol.

Oxidată cu O_2, în prezență de acetat de cupru și de mangan, este transformată industrial în acid crotonic, ai cărui esteri servesc la fabricarea de rășini; oxidată cu aer în fază de vapori, peste un catalizator mixt de oxid de titan, molibden și vanadiu, la 380°, dă anhidridă maleică. Prin hidrogenare catalitică, crotonaldehida se transformă în butiraldehidă și butanol-1.

Hexen-2-al-1, $CH_3CH_2CH_2{-}CH{=}CH{-}CHO$, „aldehida din frunze", se găsește în toate frunzele verzi, din care se obține prin distilare cu vapori de apă.

Fenilacroleina, *aldehida cinamică*, $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CHO$, este un lichid gălbui, cu p.f. 252° (cu descompunere), p.f. 128°/20 mm. Este componenta principală și principiul parfumat din uleiul de scorțișoară, izolat din coaja și frunzele arborelui de scorțișoară (genul *Cinnamomum*). Se prepară sintetic prin condensarea benzaldehidei cu acetaldehidă și hidroxid de sodiu foarte diluat. Servește în parfumerie.

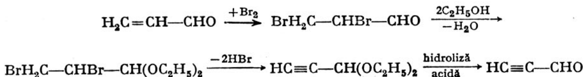
Benzilidenacetofenona sau *chalcona*, $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}C_6H_5$, se obține prin condensarea benzaldehidei cu acetofenonă, în prezența hidroxidului de sodiu. Formează cristale galbene, cu p.t. 58° și p.f. 345°. Culoare galbenă, datorită conjugării carbonilului cu duble legături C=C, are și dibenzilidenacetona (p. 680), iar *dicinamilidenacetona*:

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH{-}CH{=}CHC_6H_5$$

formată prin condensarea a două molecule de aldehidă cinamică și o moleculă de acetonă, este galbenă intens, aurie.

Din clasa cetonelor nesaturate fac parte și *chinonele*, al căror prototip este *p-benzochinona*, cu formula alăturată. Din cauza relațiilor lor cu coloranții, chinonele vor fi tratate în vol. II.

Propinalul, *aldehida propargilică*, $HC{\equiv}C{-}CHO$, p.f. 60°, este un lichid cu un miros puternic, asemănător cu al acroleinei. Se prepară pornindu-se de la acroleină, prin aplicarea metodei generale de transformare a dublei legături în triplă legătură (p. 284), după ce intermediar se protejează grupa aldehidică prin acetalizare:



$$H_2C{=}CH{-}CHO \xrightarrow{+Br_2} BrH_2C{-}CHBr{-}CHO \xrightarrow[-H_2O]{2C_2H_5OH}$$

$$BrH_2C{-}CHBr{-}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{-2HBr} HC{\equiv}C{-}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{acidă}]{\text{hidroliză}} HC{\equiv}C{-}CHO$$

Mai uşor se prepară aldehida propargilică prin oxidarea, cu bioxid de mangan activ, în soluţie de eter de petrol, a alcoolului propargilic, astăzi uşor accesibil (p. 291).

4. OXIME

Pot fi socotiţi, potrivit definiţiei (p. 502), ca *derivaţi funcţionali* ai aldehidelor şi cetonelor, toţi compuşii rezultaţi din modificarea grupei carbonil, care, supuşi hidrolizei cu acizi sau cu baze, regenerează aldehida sau cetona iniţială. S-au descris mai înainte formarea şi principalele proprietăţi ale unor derivaţi funcţionali cum sînt acetalii, combinaţiile cu amoniacul şi cu aminele primare (bazele Schiff), hidrazonele şi azinele. De asemenea s-a arătat rolul important pe care îl joacă unii dintre aceşti derivaţi funcţionali la recunoaşterea şi caracterizarea aldehidelor şi cetonelor.

Prepararea oximelor. Metoda generală de preparare a oximelor (descoperite de Victor Meyer, 1882) constă, precum s-a mai spus (p. 546), în acţiunea hidroxilaminei asupra aldehidelor şi cetonelor (se porneşte de obicei de la sărurile hidroxilaminei, din care se pune în libertate hidroxilamina cu un exces de carbonat sau de hidroxid de sodiu, în soluţie apoasă sau alcoolică). În cazul cetonelor mai puţin reactive, este nevoie uneori de încălzire. Oxime se obţin şi prin izomerizarea nitrozo-derivaţilor (p. 546) sau prin oxidarea aminelor primare cu acid persulfuric. Monoximele α-dicetonelor se obţin prin nitrozare, adică prin acţiunea acidului azotos asupra cetonelor conţinînd o grupă CH_2 învecinată cu grupa carbonil (v. p. 712).

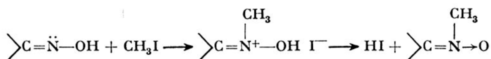
Proprietăţi fizice. Oximele sînt lichide sau substanţe cristalizate, cu puncte de topire joase, de multe ori distilabile. Aldoximele inferioare se dizolvă uşor în apă; solubilitatea scade însă cu creşterea greutăţii moleculare. *Formaldoxima*, $H_2C{=}NOH$, este un lichid cu p.f. 84°, care se polimerizează extrem de uşor, ca şi aldehida liberă, dînd un trimer, a cărui formulă este probabil ciclică, la fel cu a trioxanului (p. 706). *Acetaldoxima*, $CH_3CH{=}$ ${=}NOH$, formează cristale cu p.t. 47° şi p.f. 114—115°, iar *acetonoxima*, $(CH_3)_2C{=}NOH$, are p.t. 59° şi p.f. 135°. Constantele cîtorva oxime aromatice vor fi indicate mai departe.

Reacţii. 1. Oximele au un caracter slab acid, ceea ce se recunoaşte prin faptul că se dizolvă în alcalii. Ele sînt şi baze foarte slabe: cu acid clorhidric uscat, în soluţie eterică, depun clorhidraţi, $R_2C{=}NOH \cdot HCl$, care se hidrolizează imediat ce vin în contact cu apa, regenerînd oxima.

Prin încălzire cu acizi minerali, în soluţie apoasă, oximele suferă hidroliză, dînd aldehida sau cetona iniţială şi hidroxilamină.

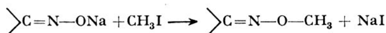
2. Dubla legătură $C{=}N$ este capabilă de adiţii. Cu acid cianhidric se obţin hidroxilamino-nitrili, $R{-}CH(NHOH)CN$, analogi cu cianhidrinele. Cu clor şi brom se formează clor-, respectiv, brom-nitrozo-derivaţi (p. 548). Reducerea duce la amine primare.

3. Prin acţiunea compuşilor halogenaţi reactivi asupra oximelor are loc o alchilare, în care grupa alchil se fixează de azot. Rezultă astfel derivaţi N-alchilaţi ai oximelor (conţinînd o legătură dipolară):



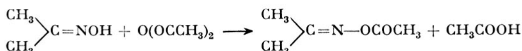
Structura acestor compuşi a fost stabilită prin hidroliză care dă, alături de aldehida sau cetona iniţială, un derivat N-alchilat al hidroxilaminei, CH_3-NHOH.

Dacă alchilarea se face în prezenţă de etoxid de sodiu, se obţin (alături de derivaţi N-alchilaţi) derivaţi O-alchilaţi. În acest caz reacţionează ionul sării de sodiu al oximei:

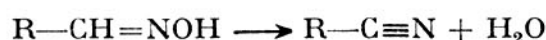


Prin hidroliza acestora din urmă, se obţin derivaţi O-alchilaţi ai hidroxilaminei, CH_3-O-NH_2.

4. Prin tratare cu anhidridă acetică, cetoximele se pot acetila:



La aldoximele alifatice, mai reactive, nu este posibil, de obicei, să se izoleze derivatul acetilat, fiindcă anhidrida acetică provoacă eliminarea unei molecule de apă, cu formarea unui nitril:



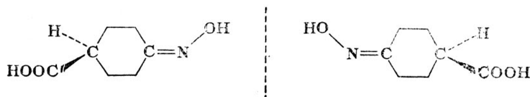
Reacţia aceasta are şi o importanţă preparativă căci permite să se treacă de la un derivat al unei aldehide la derivatul unui acid, fără întrebuinţarea unui agent oxidant. Despre derivaţii acetilaţi ai aldoximelor aromatice v. pagina 732.

Stereoizomeria oximelor. Oximele aldehidelor aromatice există în două forme izomere. Astfel, prin tratarea benzaldehidei cu hidroxilamină se obţine *α-benzaldoxima*, cu p.t. 34°. Prin transformarea acesteia în clorhidrat (v. mai sus) şi regenerarea oximei libere cu o soluţie de carbonat de sodiu se formează *β-benzaldoxima*, cu p.t. 130°. Izomeri de acest fel se observă la toate aldoximele aromatice, nu însă la cele alifatice, care apar într-o singură formă.

Apar, de asemenea, în două forme izomere toate oximele cetonelor aromatice cu doi radicali aril diferiţi, $Ar'-CO-Ar''$. La prepararea acestor oxime prin metoda obişnuită, din cetone şi hidroxilamină, se formează de obicei ambii izomeri în proporţie aproximativ egală. Cetonele semiaromatice, $ArCOCH_2R$ sau $ArCOCHR_2$, cum este de ex. acetofenona, $C_6H_5COCH_3$, dau naştere unei singure oxime.

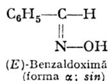
Izomeria oximelor a fost atribuită, prin analogie cu izomeria geometrică a derivaţilor alchenici, împiedicării rotaţiei libere în jurul legăturii duble C=N (A. Hantzsch şi A. Werner, 1890).

Interpretarea aceasta stereochimică a izomeriei oximelor este dovedită de faptul că oxima acidului ciclohexanon-4-carboxilic poate fi scindată în enantiomeri (W. H. Mills, 1914) (izomerie optică fără carbon asimetric; p. 36):

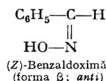


Prin convenţie, aldoximele se numesc *sin* cînd hidroxilul este situat de aceeaşi parte a dublei legături ca atomul de hidrogen aldehidic şi *anti* cele cu configuraţie inversă. Extinderea acestei nomenclaturi la cetoxime este ambiguă şi, din această cauză, se preferă desemnarea izomerilor oximelor prin prefixele *Z* şi *E* (v. p. 42).

Prin aplicarea convenţiei de prioritate a substituenţilor, rezultă pentru cei doi izomeri ai benzaldoximei următoarele denumiri:



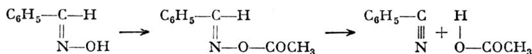
(*E*)-Benzaldoximă
(forma α; *sin*)



(*Z*)-Benzaldoximă
(forma β; *anti*)

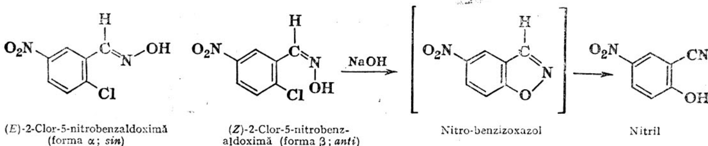
Această corespondenţă de nomenclatură (*E*, *sin*; *Z*, *anti*) este valabilă numai la aldoxime. La cetoxime trebuie stabilită în fiecare caz ordinea de prioritate a substituenţilor.

Configuraţia sterică a oximelor izomere a fost stabilită pe baza reacţiilor de eliminare ale acestor compuşi. Formele β ale aldoximelor aromatice elimină mai uşor apa, spre a da nitrili, decît formele α. Deosebirile acestea de reactivitate sînt mai accentuate la derivaţii acetilaţi ai aldoximelor. Astfel, acetil-β-benzaldoxima elimină uşor acid acetic la încălzire slabă cu o soluţie de carbonat de sodiu; în aceleaşi condiţii acetil-α-benzaldoxima nu dă nitril, ci regenerează oxima iniţială. În perioada clasică a chimiei organice se credea că, în reacţiile de acest fel, se elimină grupele cele mai apropiate în spaţiu (eliminare *cis*). S-a admis de aceea, în mod greşit, că β-benzaldoxima este forma *sin*:



Părerea aceasta eronată a fost acceptată pînă în jurul anului 1925. Cu timpul s-au acumulat însă dovezi că grupele H şi OH (respectiv H şi CH_3COO) se elimină mai uşor cînd sînt situate în poziţia *trans* decît în *cis*. (Multe alte reacţii de eliminare de la duble legături C=C sau din cicluri decurg, de asemenea, după *schema trans*, v. vol. II, „Stereochimia II".) Astfel, 2-clor-5-nitrobenzaldehida formează, întocmai ca benzaldehida, două oxime stereoizo-

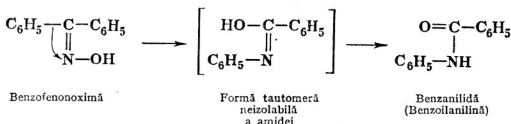
mere α și β. Acetil-derivatul formei β, tratat cu Na_2CO_3, elimină CH_3COOH și dă nitrilul respectiv; acetil-derivatul formei α, în aceleași condiții, regenerează oxima inițială. Pe de altă parte, β-oxima, tratată cu hidroxid de sodiu, dă de asemenea un nitril în care însă clorul este înlocuit cu grupa OH. Această reacție decurge fără îndoială prin intermediul unui nitro-benzizoxazol, care însă în cazul de față nu poate fi izolat, din cauza instabilității sale (O. L. Brady, 1925). β-Oxima are deci configurație *Z*:



(*E*)-2-Clor-5-nitrobenzaldoximă (forma α; *sin*) (*Z*)-2-Clor-5-nitrobenzaldoximă (forma β; *anti*) Nitro-benzizoxazol Nitril

Configurația cetoximelor a fost determinată în cursul unor cercetări în legătură cu o transpoziție intramoleculară a acestor compuși, după cum se arată în cele ce urmează.

Transpoziția cetoximelor. După cum a observat E. Beckmann în 1886, la tratarea cetoximelor cu anhidridă acetică sau cu clorură de acetil se obțin adesea, în locul oximelor acetilate, amide substituite la azot, izomere cu oximele inițiale și provenite dintr-o transpoziție intramoleculară a acestora. Transpoziția Beckmann se mai poate efectua cu pentaclorură de fosfor în soluție eterică la rece (urmată de o tratare cu apă), cu benzensulfoclorură în piridină, cu clorură de aluminiu sau fluorură de bor în benzen și chiar cu acid sulfuric apos de concentrație mijlocie. Reacția constă formal din schimbul locului între grupa hidroxil și una din grupele alchil sau aril ale cetonei:

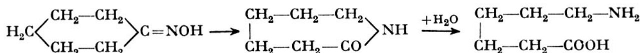


Benzofenonoximă Formă tautomeră neizolabilă a amidei Benzanilidă (Benzoilanilină)

Transpoziția Beckmann servește pentru identificarea radicalilor într-o cetonă, R′COR″, cu structură necunoscută, căci prin hidroliza amidei se obține un acid, R′COOH sau R″COOH, și o amină primară, $R'NH_2$ sau $R''NH_2$, mai ușor de identificat. De asemenea, reacția servește la prepararea unor amine primare greu de obținut pe altă cale.

Prin aplicarea transpoziției Beckmann la oximele cetonelor ciclice se obține, printr-o lărgire de ciclu, o amidă ciclică, din care prin hidroliză se

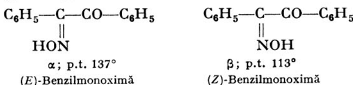
formează un amino-acid. Din oxima ciclohexanonei și acid sulfuric concentrat rezultă astfel *caprolactama*, care trece apoi în acidul ε-aminocapronic:



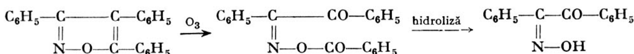
Reacția aceasta se aplică industrial (v. p. 832).

Întocmai ca și în cazul reacțiilor de eliminare de apă din aldoxime (v. mai sus), s-a crezut multă vreme că în transpoziția Beckmann își schimbă locul grupele OH și alchil sau aril din poziția *cis*. În realitate, schimbul se produce (formal) între grupe situate *trans*, așa cum se indică în formulele de mai sus.

Stereochimia transpoziției cetoximelor. Faptul că în transpoziția Beckmann migrează grupa alchil sau aril situată în poziția *trans* față de OH, a fost dovedit stabilindu-se configurația cîtorva oxime, prin metode independente (J. Meisenheimer, 1921). Un exemplu clasic este *benzilul*, $C_6H_5CO-COC_6H_5$ (p. 712), care formează două monoxime:

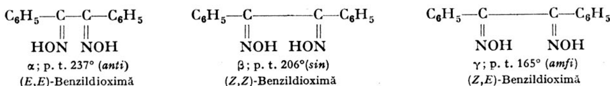


β-Benzilmonoxima se poate obține și prin ozonizarea unui compus heterociclic, trifenilizoxazolul:



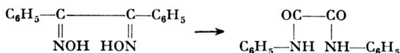
Prin aceasta, configurațiile celor două monoxime ale benzilului sînt exact stabilite, în sensul formulelor de mai sus. Supusă transpoziției Beckmann, β-benzilmonoxima dă anilida acidului benzoilformic, $C_6H_5CO-COOH$. Migrează deci grupa C_6H_5 din poziția *trans* față de HO care se elimină:

Benzilul poate forma, pe de altă parte, trei *dioxime* toate cunoscute, corespunzînd următoarelor configurații (numite și *anti, sin* și *amfi*):

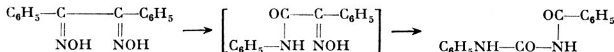


Configurația celor trei dioxime ale benzilului a fost stabilită (în sensul formulelor de mai sus) pe baza următoarelor observații. Numai β-dioxima dă prin simplă încălzire o anhidridă internă; β-benzildioxima are deci configurația *Z,Z*. Prin oximarea (*Z*)-benzilmonoximei se obține γ-dioxima, care (fiind diferită de β-dioximă) are deci configurația *Z,E*. α-Benzildioxima nu poate fi deci decît forma *E,E*, ceea ce se confirmă și prin faptul că se obține din (*E*)-benzilmonoximă, prin reacție cu hidroxilamină. (Prin oximarea totală a benzilului se obține β-dioxima.)

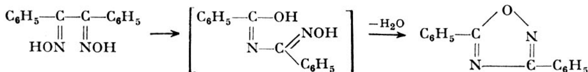
Transpozițiile Beckmann ale dioximelor benzilului nu pot fi înțelese decît în conformitate cu „schema *trans*". β-Benzildioxima dă dianilida acidului oxalic:



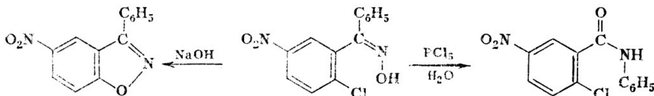
γ-Benzildioxima trece în benzoilfeniluree, prin două transpoziții consecutive:



α-Benzildioxima suferă transpoziție la o singură grupă oximică, intermediarul stabilizîndu-se prin ciclizare:



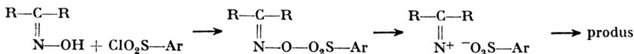
De asemenea s-a putut demonstra migrare *trans* (în opoziție cu vechea concepție), la cele două oxime ale 2-clor-5-nitrobenzofenonei (în care clorul este activat de către grupa NO_2). Aceea dintre oxime care dă cu hidroxid de sodiu un benzizoxazol, formează prin transpoziție Beckmann o clornitrobenzanilidă. Migrează deci grupa fenil, situată *trans* față de HO (J. Meisenheimer, 1926):



Izomerii geometrice, în totul asemănătoare cu ale oximelor, se mai întîlnesc la fenilhidrazonele aldehidelor și cetonelor aromatice, la acizii hidroximici, R—C(OH)=NOH (v. „Derivați funcționali ai acizilor", p. 835) și la derivații lor funcționali.

Mecanismul transpoziției cetoximelor. 1. *Transpoziția este precedată sau însoțită de o ionizare.* În acid sulfuric de tărie mijlocie, viteza transpoziției Beckmann este proporțională cu tăria acidului (cu funcția de aciditatea H_0 a lui Hammett; v. p. 206). Aceasta dovedește formarea intermediară a acidului conjugat al oximei, $R_2C{=}N{-}OH_2^+$. Este plauzibil ca acesta să piardă o moleculă de apă trecînd într-un cation, $R_2C{=}N^+$, analog cationilor intermediari în reacția Wagner-Meerwein (p. 468).

În varianta transpoziției Beckmann, care decurge prin tratarea cetoximei cu o arilsulfoclorură în piridină, se formează întîi un ester sulfonic, care apoi ionizează. În unele cazuri acești esteri pot fi izolați:



Viteza cu care se transpun esterii cetoximelor depinde de tăria acidului respectiv (adică de tendința acidului de a ioniza). Astfel, esterii benzofenonoximei cu următorii acizi se transpun în 10 minute, la 60°, dizolvați în CCl_4, în următoarele proporții (N. Kuhara, 1914):

Acizii	=	$C_6H_5SO_3H$	$ClCH_2COOH$	CH_3COOH
Conversie %	=	100	61	0

Viteza reacţiei de transpoziţie a esterilor depinde şi de dizolvant, fiind mai mare în dizolvanţii cu putere de ionizare mare (A. W. Chapman, 1933):

$$CH_3CN > CH_3NO_2 > (CH_3)_2CO > C_6H_5Cl > \text{dizolvanţi nepolari}$$

În transpoziţiile Beckmann provocate de PCl_5, produsul de reacţie (izolabil) este clorura de imidoil (v. p. 832), care reacţionează uşor cu apa dînd amida. Intermediar se formează, fără îndoială, un ester clorfosforic:

$$\underset{\|}{R-C-R} \atop NOH + PCl_5 \xrightarrow{-HCl} \left[\begin{matrix} R-C-R \\ \| \\ N-OPCl_4 \end{matrix} \right] \longrightarrow \begin{matrix} Cl-C-R \\ \| \\ R-N \end{matrix} \xrightarrow[-HCl]{H_2O} \begin{matrix} HO-C-R \\ \| \\ R-N \end{matrix}$$

Transpoziţiile Beckmann, catalizate de acid clorhidric, prezintă o perioadă de inducţie, care poate fi suprimată prin adăugarea unei mici cantităţi de amidă. Acidul clorhidric apos este un acid slab (în comparaţie cu H_2SO_4) ce nu poate cataliza direct transpoziţia. El poate însă cataliza o reacţie a oximei cu amida, ducînd la o anhidridă, $R_2C{=}N{-}O{-}C(R){=}NR$, care se comportă la fel ca esterii menţionaţi mai sus (Chapman).

Toate aceste fapte nu lasă nici o îndoială asupra caracterului ionic al reacţiei.

2. Atomul de oxigen din amidă nu este cel conţinut iniţial în oximă, ci provine din dizolvant. Faptul acesta a fost dovedit, la transpoziţia benzofenonoximei cu PCl_5, prin folosirea de $H_2{}^{18}O$ (A. J. Brodski, 1941).

3. *Transpoziţia Beckmann este o reacţie stereospecifică.* Este dovedit, după cum s-a arătat mai sus, că grupa migratoare în transpoziţia Beckmann este grupa din poziţia *trans* faţă de grupa OH care se elimină. Pe de altă parte, dacă grupa migratoare este legată, de restul moleculei, printr-un atom asimetric, molecula îşi păstrează în întregime activitatea optică (nu se racemizează parţial) şi îşi conservă şi configuraţia sterică (nu suferă inversie Walden) (J. Kenyon, 1941):

$$(+)\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{*}{C}H-\overset{\overset{NOH}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow (-)\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\overset{*}{C}H-NH-CO-CH_3$$

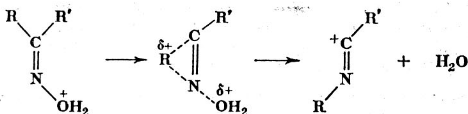
Aceasta dovedeşte că grupa migratoare nu părăseşte molecula, adică transpoziţia Beckmann este o transpoziţie *intramoleculară* adevărată. (Deşi este probabil că transpoziţia Wagner-Meerwein decurge în acelaşi mod, o demonstraţie similară a conservării configuraţiei grupe migratoare, în această transpoziţie, lipseşte pînă în prezent.)

4. Sînt două mecanisme imaginabile pentru transpoziţia Beckmann. Unul din ele prevede o ionizare cu formarea unui cation (ionul I, cu şase electroni la azot) în care migrează R ducînd la un carbocation (ionul II), de ex.:

$$\begin{matrix} R\quad R' \\ C \\ \| \\ N-\overset{+}{O}H_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R\quad R' \\ C \\ \| \\ N^+ \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ {}^+C \\ \| \\ N \\ R \end{matrix} \xrightarrow[-H^+]{H_2O} \begin{matrix} HO\quad R' \\ C \\ \| \\ N \\ R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ O{=}C \\ | \\ NH \\ R \end{matrix}$$

Ionul I   Ionul II

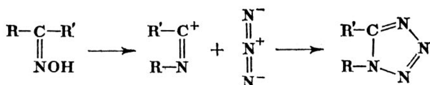
Cealaltă alternativă admite simultaneitatea ionizării cu a migrării, datorită unei stări de tranziție sau un intermediar cu punte:



Ionul II

Acest mecanism din urmă explică mai bine stereospecificitatea reacției. Este chiar probabil că migrarea grupei *trans* contribuie la expulzarea substituentului de la azot prin „atac pe la spate" (asistență anchimerică; v. p. 479). Mecanismul acesta este sprijinit pe măsurători cinetice, care arată că grupele aril cu substituenți respingători de electroni migrează cu viteză mai mare decît cele cu substituenți atrăgători de electroni (R. Huisgen, 1957).

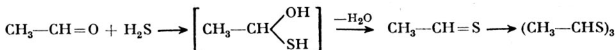
5. *Captarea ionului intermediar.* Dacă se adaugă azidă de sodiu, în cursul transpoziției unei oxime, se obține un tetrazol disubstituit, care nu poate proveni decît din ionul II (G. H. Böhringer Söhne, 1929) (R și R' = CH_3, C_6H_5, $(CH_2)_5$ etc.):



Existența ionului I nu rezultă din nici o observație experimentală.

5. TIOALDEHIDE ȘI TIOCETONE

Prin saturarea soluțiilor alcoolice ale aldehidelor și cetonelor cu hidrogen sulfurat, în prezența acidului clorhidric, grupa C=O trece în C=S și se formează *tioaldehide* și *tiocetone*:



$$CH_3{-}CH{=}O + H_2S \longrightarrow \left[CH_3{-}CH\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}\right] \xrightarrow{-H_2O} CH_3{-}CH{=}S \longrightarrow (CH_3{-}CHS)_3$$

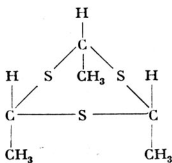
Tioaldehidele și tiocetonele alifatice nu se pot obține în stare liberă, fiindcă se polimerizează extrem de ușor trecînd în trimeri. S-au putut izola, în stare monomoleculară, numai unele tiocetone aromatice, cum sînt *tioacetofenona*, $C_6H_5{-}CS{-}CH_3$ și *tiobenzofenona*, $C_6H_5{-}CS{-}C_6H_5$, în care reactivitatea este redusă din cauza grupelor fenil (ca în cetonele obișnuite, v. p. 676).

După cum se vede, grupa CS este mult mai reactivă și, în special, are o tendință mai mare spre polimerizare, decît grupa CO.

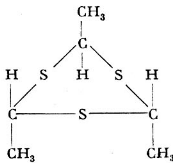
În stare monomoleculară, tiocetonele sînt colorate intens albastru. Grupa CS este deci un cromofor mai puternic decît CO. Tioacetofenona este

un lichid urît mirositor, care se hidrolizează ușor cu apa, dînd acetofenonă și hidrogen sulfurat. Se polimerizează spontan, trecînd într-un trimer cristalizat, incolor (p.t. 122°). Lichidul ce se formează la topirea acestui trimer este la început incolor, se colorează însă după cîtva timp în albastru, ceea ce arată că polimerizarea este, în cazul acesta, reversibilă. Tioacetofenona fierbe la 185°, dînd vapori albaștri-violeți.

Trimerii tioaldehidelor și tiocetonelor sînt substanțe cristalizate, cu puncte de topire caracteristice. Structura lor este ciclică, asemănătoare cu a paraldehidei (p. 707). La acești trimeri s-a observat o izomerie care nu se întîlnește la paraldehidă și la alți polimeri de acest fel: trimerii tioaldehidelor (afară de ai tioformaldehidei) și trimerii tiocetonelor cu radicali deosebiți apar în două forme izomere, dintre care una, nestabilă, trece ușor în cealaltă, stabilă:



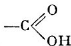
Forma *cis*, nestabilă



Forma *trans*, stabilă

II. COMBINAȚII CARBOXILICE (ACIZI)

Combinațiile care conțin grupa funcțională carboxil:



se întîlnesc în număr mare în natură și se obțin în multe sinteze. Răspîndirea și ușurința formării au, fără îndoială, o legătură cu faptul că acizii sînt produșii finali ai multor reacții de oxidare și prin aceasta se bucură de o mare stabilitate.

Acidul acetic era singurul acid cunoscut în antichitate, sub forma soluției apoase diluate. De la cuvintele latinești *acetum* (oțet) și *acidus* (acru) derivă cuvîntul modern *acid*. Cunoașterea acizilor organici a înregistrat un însemnat progres către sfîrșitul secolului al XVIII-lea, prin lucrările lui Scheele, care a izolat acidul malic, din mere; oxalic, din măcriș; citric, din lămîi; lactic, din lapte acru și alți cîțiva. Mai tîrziu (1811—1820), Chevreul a cercetat grăsimile, reușind să identifice acizii butiric, palmitic, stearic și oleic.

După o propunere mai veche (congresul de la Geneva, 1892), numele „oficial" al acizilor se formează prin sufixul *oic*, adăugat la numele hidrocarburii cu același schelet. De la etan derivă *acidul etanoic*, de la pentan, *acidul pentanoic*. Această nomenclatură nu s-a generalizat însă, pentru că

nu este practică în cazul acizilor cu molecule mai complicate. De aceea, după o altă hotărîre internațională, se compune numele acizilor considerîndu-i ca produși de substituție ai grupei carboxil în hidrocarburi. De asemenea se mai utilizează mult unele nume vechi. Următorii acizi se numesc deci după diferitele metode de nomenclatură:

CH_3—COOH	$(CH_3)_2CH$—CH_2—COOH	C_6H_5—COOH
Acid etanoic	Acid 3-metilbutanoic	Acid fenilmetanoic
Acid metan-carboxilic	Acid izobutan-carboxilic	Acid benzen-carboxilic
Acid acetic	Acid izovalerianic	Acid benzoic

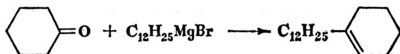
Clasificare. Vom împărți acizii organici în trei grupe: 1. *Acizi monocarboxilici saturați*, cu o grupă carboxil fixată pe scheletul unui alcan, al unui cicloalcan sau al unei hidrocarburi aromatice, cum sînt benzenul, naftalina etc., care se pot considera practic saturate. 2. *Acizi di- și policarboxilici saturați*, cu două sau mai multe grupe carboxil, legate de aceiași radicali hidrocarbonați ca în cazul acizilor monocarboxilici. 3. *Acizi nesaturați*, în ale căror molecule, în afară de una sau mai multe grupe carboxil, se mai găsesc și legături duble sau triple, care se manifestă prin reacțiile lor specifice de adiție.

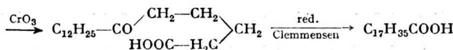
1. ACIZI MONOCARBOXILICI SATURAȚI

Metode de preparare. 1. *Metoda oxidativă.* În descrierea celorlalte funcțiuni am întîlnit numeroase reacții de oxidare, al căror produs este un acid.

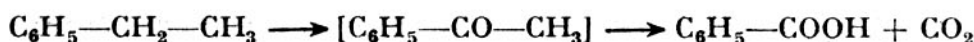
a. Importanță tehnică are oxidarea alcanilor superiori din petrol sau a celor proveniți din procedeul Fischer-Tropsch (p. 224), în vederea obținerii unor acizi superiori alifatici, asemănători cu acizii din grăsimi. Oxidarea se face suflînd aer, în parafina topită, la 80—120°, în prezența unor catalizatori (săruri de mangan, alături de mici cantități de alcalii). Molecula parafinei dă, prin rupere, două molecule de acid, cu catenă normală. Formarea anumitor produși secundari se evită prin menținerea unei temperaturi de lucru scăzute, prin alegerea potrivită a catalizatorilor și prin întreruperea reacției înainte ca oxidarea să fie prea înaintată. Acizii formați se separă, de parafina neintrată în reacție, prin dizolvare într-o soluție de hidroxid de sodiu. Din această soluție, acizii se precipită cu acizi minerali și se purifică prin distilare în vid. Ei servesc la fabricarea săpunului. Ca produși secundari se formează alcooli superiori.

b. Oxidarea legăturii duble alchenice, cu agenți oxidanți energici, cum sînt CrO_3 sau $KMnO_4$, duce la acizi sau la cetone (p. 254). Ca exemplu menționăm sinteza unui acid superior, acidul stearic, pornind de la ciclohexanonă și bromură de dodecil:





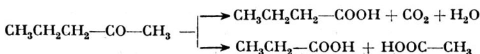
c. Acizii din seria aromatică se obțin prin oxidarea hidrocarburilor aromatice cu catenă laterală (p. 304). Cînd catena are mai mulți atomi de carbon, este atacat atomul cel mai apropiat de inelul benzenic:



$$C_6H_5—CH_2—CH_3 \longrightarrow [C_6H_5—CO—CH_3] \longrightarrow C_6H_5—COOH + CO_2$$

Oxidarea se poate face cu agenți oxidanți, cum este permanganatul de potasiu, sau cu aer în prezență de catalizatori. Astfel, acidul benzoic se obține industrial suflînd aer prin toluen, la 100° și 6 at, în prezența unei mici cantități de naftenat de cobalt.

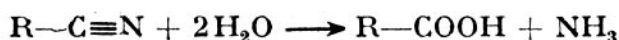
d. Oxidarea alcoolilor primari și a aldehidelor duce, de asemenea, la acizi. Din cetone se obțin acizi, însă numai cu agenți oxidanți puternici (permanganat de potasiu, acid azotic). În acest caz se rupe catena și se formează acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon decît cetona inițială. Ruperea catenei se poate face fie de o parte, fie de cealaltă parte a grupei carbonil:



$$CH_3CH_2CH_2—CO—CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2—COOH + CO_2 + H_2O$$
$$CH_3CH_2CH_2—CO—CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2—COOH + HOOC—CH_3$$

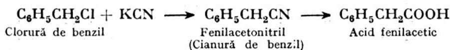
2. *Metoda saponificării.* Numeroși acizi se pot obține prin hidroliza derivaților funcționali ai acizilor, obținuți fie prin sinteză, fie prin prelucrarea produșilor naturali. În natură se găsesc numeroși esteri și, de asemenea, se obțin esteri în multe sinteze.

Alți compuși importanți din care se obțin acizi, prin hidroliză cu acizi sau cu baze, sînt nitrilii:



$$R—C\equiv N + 2H_2O \longrightarrow R—COOH + NH_3$$

Acești derivați funcționali ai acizilor se formează prin condensarea compușilor halogenați, conținînd atomi de halogen reactivi, cu cianură de sodiu sau de potasiu (p. 428). În această reacție se lungește catena cu un atom de carbon:



$$\underset{\text{Clorură de benzil}}{C_6H_5CH_2Cl} + KCN \longrightarrow \underset{\text{Fenilacetonitril (Cianură de benzil)}}{C_6H_5CH_2CN} \longrightarrow \underset{\text{Acid fenilacetic}}{C_6H_5CH_2COOH}$$

Nitrilii acizilor aromatici se prepară pornindu-se de la aminele primare aromatice, prin diazotare și combinare cu cianură cuproasă (reacția Sandmeyer, p. 601).

De asemenea, compușii cu trei atomi de halogen, legați de același atom de carbon, trec prin hidroliză în acizi (p. 428).

3. *Derivații organo-metalici* reacționează cu bioxidul de carbon dînd sărurile acizilor, din care aceștia se pun în libertate cu acizi minerali. Importanță practică au mai ales compușii organo-magnezieni:

$$C_2H_5MgBr + CO_2 \longrightarrow C_2H_5COOMgBr + HCl \longrightarrow C_2H_5COOH$$

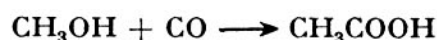
La fel reacționează și derivații metalelor alcaline (v. p. 644):

$$C_6H_5Na + CO_2 \longrightarrow C_6H_5COONa + HCl \longrightarrow C_6H_5COOH$$

4. *Metoda carbonilării.* Oxidul de carbon se adiţionează la alchene în prezenţa apei şi a carbonilului de nichel. Reacţia aceasta are loc la 200—300° şi 150 at (W. Reppe):

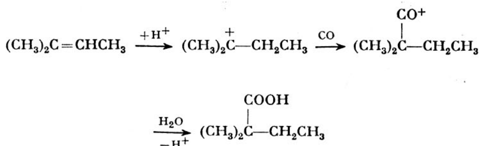
$$CH_2{=}CH_2 + H_2O + CO \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

Alcoolii reacţionează în mod similar, în prezenţă de catalizatori acizi (H_3PO_4, BF_3), (200—500°; 300—700 at):



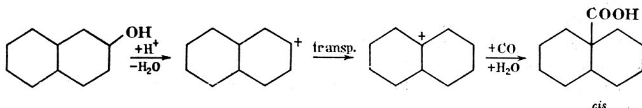
$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

O metodă preparativă comodă pentru obţinerea de acizi carboxilici terţiari constă în tratarea alchenelor sau alcoolilor terţiari, apţi de a forma carbocationi stabili, cu acid sulfuric concentrat şi acid formic (H. Koch, 1957):

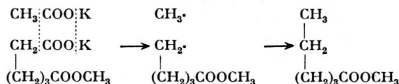


$$(CH_3)_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{+H^+} (CH_3)_2\overset{+}{C}{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{CO} (CH_3)_2C(CO^+){-}CH_2CH_3 \xrightarrow[-H^+]{H_2O} (CH_3)_2C(COOH){-}CH_2CH_3$$

La fel se obţin acizi carboxilici terţiari din hidrocarburi sau alcooli ciclici:



5. *Prin sinteză anodică* (v. şi p. 225) se obţin acizi, supunînd electrolizei un amestec al sării unui acid monocarboxilic cu sarea monoesterului unui acid dicarboxilic, de ex. (R. P. Linstead, 1950):



Pe calea aceasta au fost sintetizaţi acizii miristic (C_{14}), stearic (C_{18}) şi numeroşi acizi cu catenă ramificată.

6. Metode mult întrebuinţate pentru prepararea acizilor mono- şi policarboxilici pornesc de la esterul acidului malonic (p. 762) şi de la esterii β-cetonici (vol. II).

Proprietăţi fizice. Poartă numele (nepotrivit) de *acizi graşi* termenii seriei omoloage a acizilor monocarboxilici saturaţi, aciclici.

Termenii inferiori ai seriei sînt lichizi la temperatura obișnuită, cei superiori (de la C_{12} în sus) sînt solizi. După cum se vede din tabela 38 și din fig. 69, seria acizilor grași cu catenă normală arată o creștere regulată a punctelor de fierbere și o alternanță a punctelor de topire, și anume: termenii cu număr par de atomi în moleculă se topesc la temperaturi mai înalte decît omologii imediat superiori și inferiori, cu număr impar. Alternanța aceasta se datorește unor diferențe în structura cristalină. Acizii aromatici sînt solizi la temperatura camerei.

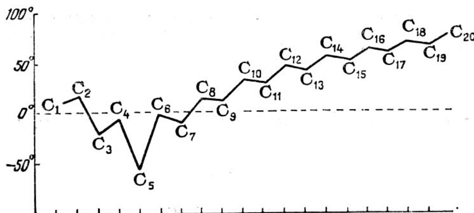


Fig. 69. Variația punctelor de topire în seria omoloagă a acizilor monocarboxilici saturați liniari (acizi grași).

Acizii cu catena ramificată fierb la temperaturi mai joase decît izomerii lor cu catena normală (v. și p. 143).

Termenii superiori nu pot fi distilați decît în vid, căci la presiunea normală se descompun la o temperatură inferioară punctului de fierbere.

După cum se vede din tabelă, densitatea scade cu cît restul hidrocarbonat al moleculei este mai mare. Acizii ciclici au densitatea mai mare decît cei aciclici.

Termenii inferiori ai seriei acizilor grași, *acidul formic*, HCOOH, și *acidul acetic*, CH_3COOH, se amestecă cu apa în orice proporție. *Acidul propionic*, CH_3CH_2COOH, se amestecă, de asemenea, cu apa curată, în orice proporție; cu o soluție de clorură de calciu se amestecă însă numai parțial (de aici și numele: „primul acid gras"). Termenii mai înalți sînt cu atît mai puțin solubili în apă, cu cît restul hidrocarbonat este mai mare; de la C_{12} în sus sînt practic insolubili. Această comportare se explică prin faptul că solubilitatea în apă se datorește exclusiv grupei carboxil, care formează legături de hidrogen cu moleculele apei. Restul hidrocarbonat nu are afinitate pentru apă, este hidrofob. De aceea, cînd restul hidrocarbonat este mare, acțiunea carboxilului nu este suficientă pentru a menține molecula în soluție (v. și „Săpunuri", p. 820). Acizii superiori se dizolvă, în schimb, în aceiași dizolvanți ca hidrocarburile: eter, benzen și compuși halogenați ($CHCl_3$, CCl_4). Acizii alifatici cu greutate mijlocie (C_4—C_{10}) și la fel cei aromatici, acidul benzoic, C_6H_5COOH, și omologii lui se dizolvă parțial în apă. Ultimii se pot recristaliza din apă, în care se dizolvă mai mult la cald decît la rece.

Tabela 38

Constante fizice ale acizilor monocarboxilici saturaţi

		p. t.	p. f. la 760 mm	d_4
Acizi cu catenă normală:				
Acid formic	HCOOH	+ 8,4°	100,5°	1,220/20°
Acid acetic	CH_3COOH	+16,6	118,2	1,049/20°
Acid propionic	CH_3CH_2COOH	—22,0	141,1	0,998/15°
Acid butiric	$CH_3(CH_2)_2COOH$	— 7,9	163,5	0,964/20°
Acid valerianic	$CH_3(CH_2)_3COOH$	—34,5	186,3	0,939/20°
Acid capronic	$CH_3(CH_2)_4COOH$	— 3,9	205,8	0,922/20°
Acid oenantic	$CH_3(CH_2)_5COOH$	— 7,5	223	0,918/20°
Acid caprilic	$CH_3(CH_2)_6COOH$	+16,3	239,7	0,910/20°
Acid pelargonic	$CH_3(CH_2)_7COOH$	12,3	255,6	0,906/20°
Acid caprinic	$CH_3(CH_2)_8COOH$	31,3	270	0,853/80°
Acid lauric	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44,0	299	0,848/80°
Acid miristic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	54,4	122/1 mm	0,844/80°
Acid palmitic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62,8	139/1 mm	0,841/80°
Acid stearic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69,6	160/1 mm	0,839/80°
Acid arahic	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	75,3	205/1 mm	—
Acid behenic	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	80	306/60 mm	—
Acizi cu catenă ramificată:				
Acid izobutiric	$(CH_3)_2CHCOOH$	—47,0	154,3	0,950/20°
Acid izovalerianic	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	—37,6	176,7	0,933/20°
Acid metiletilacetic	$CH_3CH(C_2H_5)COOH$	—	177	0,938/20°
Acid trimetilacetic (acid pivalic)	$(CH_3)_3CCOOH$	+35,3	163,7	0,905/20°
Acizi ai cicloalcanilor:				
Acid ciclopentan-carboxilic	$(CH_2)_4{>}CHCOOH$	— 4	215	1,051/20°
Acid ciclohexan-carboxilic	$(CH_2)_5{>}CHCOOH$	+31	232	1,03/34°
Acizi aromatici:				
Acid benzoic	C_6H_5COOH	+121,7	249,2	
Acid *o*-toluic	$CH_3C_6H_4COOH$	104	259	
Acid *m*-toluic	$CH_3C_6H_4COOH$	110	263	
Acid *p*-toluic	$CH_3C_6H_4COOH$	180	275	
Acid fenilacetic	$C_6H_5CH_2COOH$	76	265	
Acid α-naftoic	$C_{10}H_7COOH$	160	—	
Acid β-naftoic	$C_{10}H_7COOH$	184	—	

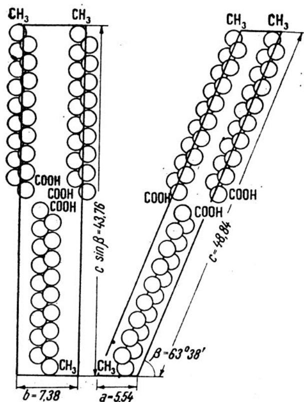


Fig. 70. Așezarea moleculelor în cristalul de acid stearic.

Acizii formic și acetic au un miros puternic, înțepător și acru. Cei mijlocii (C_4—C_{10}) au un miros intens, extrem de neplăcut, de sudoare. Termenii superiori și acizii aromatici sînt inodori.

Structura cristalelor acizilor grași superiori, cu catenă normală, a fost deosebit de bine studiată cu ajutorul razelor X (A. Müller și S. H. Piper, 1938). Moleculele au o structură în zigzag, asemănătoare cu a alcanilor (p. 227) avînd, bineînțeles, carboxilul la un cap. Distanța dintre doi atomi de carbon este de 1,54 Å, iar unghiul dintre valențele atomilor, de 109°.

În cristal, aceste molecule, de formă lungă, sînt așezate paralel, ca niște „creioane într-un mănunchi". În diagrama razelor X se observă două perioade de identitate, una mare și una mică. Prima corespunde lungimii moleculei și variază de la acid la acid. Cea de-a doua este identică la toți acizii și corespunde spațiului ocupat de moleculă în planul de bază al celulei elementare (v. fig. 70, reprezentînd acidul stearic, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$). Fiecare moleculă ocupă în planul de bază al celulei elementare o suprafață de 18,5 Å^2.

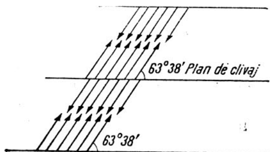


Fig. 71. Orînduirea moleculelor unui acid monocarboxilic saturat superior, acidul stearic, în cristal.

Moleculele sînt așezate în cristal cu carboxilii cap la cap (vîrful săgeții în fig. 71). Carboxilii se află deci în planuri paralele, care au în față un alt plan de carboxili. La fel și metilii care termină catena în partea opusă carboxilului. Între carboxili există, după cum vom vedea mai jos, o legătură relativ strînsă; metilii, dimpotrivă, se atrag numai prin forțe slabe van der Waals. De aceea planurile de metili sînt planurile de clivaj ale cristalului. Planurile de clivaj formează cu axa longitudinală a cristalului un unghi care corespunde înclinației moleculelor față de planurile de carboxili sau de metili.

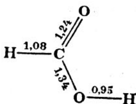
Acizii grași superiori cristalizează în trei forme cristaline (polimorfe), care se deosebesc prin valoarea acestui unghi de înclinație al moleculelor față de carboxili. În diferitele forme s-au observat, pentru unghiul β (fig. 70), valorile 63°, 53° și 90°. În aceste forme din urmă („verticale"), moleculele se rotesc liber în cristal, în jurul axei lor longitudinale. (Un fenomen similar s-a observat la *n*-alcani și la alți compuși cu catene lungi.)

Aceleași înclinații se observă și în straturile subțiri pe care le formează acizii pe suprafața lichidelor sau a metalelor. O cantitate mică de acid alifatic superior, depusă pe suprafața apei în condiții favorabile, formează un strat monomolecular, în care suprafața ocupată de fiecare moleculă este întotdeauna aceeași, indiferent de lungimea catenei. Moleculele sînt orientate

perpendicular sau oblic pe suprafața apei, cu carboxilul îndreptat înspre apă (I. Langmuir; v. și „Săpunurile". p. 821).

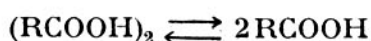
Orientarea moleculelor pe suprafața apei poate fi pusă în evidență printr-o experiență simplă: dacă se lasă să picure pe suprafața apei o cantitate mică dintr-un acid superior topit, de ex. o picătură dintr-o lumînare de stearină, se observă în bucata de acid obținută o diferență marcată între cele două suprafețe. Suprafața inferioară, care era în contact cu apa, și care este compusă din grupe carboxil, este udată uniform, pe toată întinderea ei, de apă. Suprafața superioară, compusă din grupe metil, nu se udă, ci apa se adună pe ea în mici picături, cu unghiuri de contact vizibile. Faptul că suprafața de carboxil se udă cu apă se datorește afinității acestor grupe pentru apă.

Structura și unele proprietăți ale carboxilului. 1. *Distanțe interatomice.* Măsurători prin metoda microundelor, mai exactă decît metoda difracției electronilor folosită înainte, duc la următoarele dimensiuni pentru moleculele acidului formic neasociate (R. G. Lerner și colab., 1957):



După cum se vede, cele două legături CO au lungimi diferite (v. p. 86). Unghiul OCO este de 124°18′, mai mare decît valoare teoretică (120°), fără îndoială din cauza respingerii sterice dintre cei doi atomi de oxigen, distanța dintre aceștia (2,26 Å) fiind mai mică decît suma razelor van der Waals. Rotația în jurul legăturii C—OH are o barieră de energie foarte mare, de 17 kcal/mol, ceea ce dovedește că molecula este plană (v. p. 22).

2. *Asociația prin legături de hidrogen.* Punctele de fierbere, anormal de ridicate ale acizilor, dovedesc că moleculele lor sînt asociate. Spre deosebire de alcooli și fenoli, la acizii carboxilici sînt mult favorizați dimerii. Prin măsurarea densității vaporilor la acizii formic, acetic și propionic, pe intervale largi de temperatură și presiune, s-a constatat existența dimerilor, care numai la temperaturi ridicate și presiuni joase se transformă în monomeri:

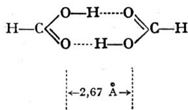


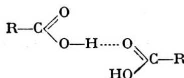
$$(RCOOH)_2 \rightleftharpoons 2RCOOH$$

Din constantele de echilibru astfel determinate s-au calculat, prin metode cunoscute (ec. 3, p. 168), căldurile de dimerizare, care sînt de cca. 14 kcal/mol. Energia de legătură este deci cca. 7 kcal/mol, puțin mai mare decît la alcooli.

În soluțiile acizilor în dizolvanți nepolari (C_6H_6, CS_2, CCl_4) s-a stabilit prin măsurători crioscopice și ebulioscopice, că moleculele acizilor sînt, de asemenea, asociate ca dimeri. Numai la concentrații foarte mari apar, în proporție mică, trimeri și tetrameri. În dizolvanți polari (apă, alcooli, fenoli, acetonă) moleculele acizilor sînt dizolvate monomer (măsurători ebulioscopice cu acid benzoic), fiind unite prin legături de hidrogen cu moleculele dizolvantului, prezente în mare exces. În soluție apoasă există și dimeri liniari, de tipul formulat mai departe. Aceștia sînt acizi mai tari decît monomerul și dau naștere unor ioni $[A—H\cdot\cdot\cdot A]^-$, ale căror săruri sînt cunoscute de mult.

Structura specială a grupei carboxil face posibilă legarea a două molecule, prin două legături de hidrogen. În dimerii cu structură ciclică, astfel formați, legăturile O—H · · · O sînt liniare:

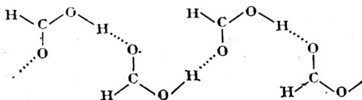




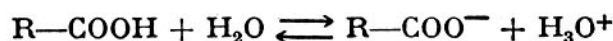
Distanța legăturii de hidrogen este puțin mai mică (după măsurători făcute cu raze X, la cristale, nu însă după metoda difracției electronilor, care duce la valoarea 2,73 Å). În dimerii formați prin asociere, dimensiunile grupei carboxil nu sînt decît puțin modificate în raport cu acelea din moleculele neasociate.

În spectrul infraroșu, frecvența de alungire a legăturii O—H este mult deplasată, de la 3600 cm^{-1} la monomeri, spre frecvențe mai joase (2500—3000 cm^{-1}) la dimeri. Această deplasare a benzii nu corespunde însă (după cum reiese din calcul) decît unei alungiri minime a legăturii O—H. Ca și în alte tipuri de legături de hidrogen, atomul H se află deci situat la distanța de cca. 1 Å de unul din atomii de oxigen și cca. 1,7 Å de celălalt.

În cristalele acidului formic, moleculele sînt asociate sub forma unor catene liniare, plane:



3. *Constante de aciditate.* În soluție apoasă, acizii carboxilici sînt ionizați, prin reacție cu moleculele apei (v. p. 114, 202).



$$R\text{—}COOH + H_2O \rightleftarrows R\text{—}COO^- + H_3O^+$$

Acizii carboxilici sînt acizi slabi, de aceea echilibrul protolitic de mai sus este mult deplasat spre stînga. În soluție normală, la 25°, gradul de disociere al acidului acetic este numai $100\ \alpha = 0{,}40$; în soluție decinormală, $100\,\alpha = 1{,}35$.

Echilibrul protolitic al acizilor carboxilici ascultă de legea maselor. Constanta de echilibru, K_a, numită *constanta de aciditate*, independentă de concentrație (și dependentă numai de temperatură) este o proprietate fizică importantă a oricărui acid, fiind o măsură a tăriei sale ca acid. Prin constantă de aciditate termodinamică se înțelege o constantă de aciditate corectată, conform

teoriei electroliților tari, pentru abaterile de la legea maselor datorite acțiunilor electrostatice dintre ioni (v. p. 205). Constanta de aciditate, K_a, se utilizează adesea în forma logaritmului ei negativ, $pK_a = -\log K_a$, numit *exponent de aciditate*. Privitor la definiția și determinarea acestor mărimi, v. pagina 203.

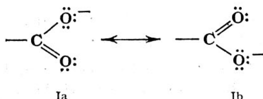
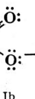
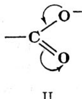
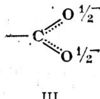
Mai jos sînt redate constantele de aciditate (termodinamice) ale cîtorva acizi, la 25°:

		$K_a \cdot 10^5$
Acid formic	$HCOOH$	17,72
Acid acetic	CH_3COOH	1,75
Acid propionic	CH_3CH_2COOH	1,33
Acid butiric	$CH_3(CH_2)_2COOH$	1,50
Acid valerianic	$CH_3(CH_2)_3COOH$	1,38
Acid capronic	$CH_3(CH_2)_4COOH$	1,32
Acid oenantic	$CH_3(CH_2)_5COOH$	1,28
Acid caprilic	$CH_3(CH_2)_6COOH$	1,27
Acid benzoic	C_6H_5COOH	6,3

După cum se vede, primul termen al seriei, acidul formic, este un acid mult mai tare decît omologii superiori, care sînt acizi de tărie aproximativ egală. Acidul benzoic și, în general, acizii aromatici sînt acizi mai tari decît cei alifatici.

4. *Structura carboxilului.* Sînt două proprietăți prin care grupa carboxil se deosebește de alte grupe cu structură similară: *a.* aciditatea mare, adică tendința mare a grupei O—H (în comparație cu grupa O—H din alcooli) de a se despărți de un proton și de a forma *anionul de carboxilat*, COO^-; *b.* lipsa de reactivitate a grupei CO (în comparație cu grupa CO din aldehide și cetone). Grupa CO din carboxil nu dă aproape nici una din reacțiile de adiție caracteristice aldehidelor și cetonelor.

Aceste deosebiri de comportare se datoresc conjugării izovalente a electronilor *p* ai unuia dintre atomii de oxigen cu electronii π ai dublei legături C=O (p. 79). Repartiția uniformă a electronilor în sistemul de trei atomi, OCO, ai ionului de carboxilat se reprezintă prin structuri limită Ia și Ib, sau prin formule de tipul II sau III, care toate tind să exprime distribuția uniformă a electronilor și a sarcinii:

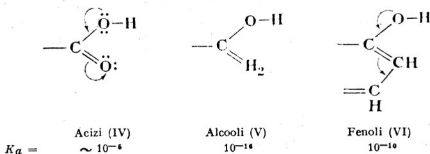





Ia Ib II III

S-a stabilit prin măsurători cu raze X la formiatul de sodiu, că distanțele dintre atomul de carbon și cei doi atomi de oxigen sînt egale, de cîte 1,27 Å fiecare, adică intermediare între lungimea unei legături simple C—O și unei legături duble C=O (v. tabela, p. 86).

La moleculele de acid formic și acid acetic neasociate, măsurătorile prin difracție electronică și prin spectrele de microunde au arătat că distanțele CO sînt inegale (v. p. 745), de unde rezultă că protonul este legat de unul din atomii de oxigen, în sensul formulei clasice IV. În

carboxilul (neionizat) are loc o deplasare de electroni, analoagă aceleia descrisă mai sus pentru ionul de carboxilat, dar puțin avansată. Acest efect se poate reprezenta prin săgeți curbe (IV):



Această conjugare internă a carboxilului micșorează densitatea de electroni la atomul de oxigen de care este legat protonul. Din cauza aceasta protonul este legat mai slab și deci cedat mai ușor decît la alcooli (V); acizii carboxilici sînt acizi mai tari decît alcoolii. La fenoli (VI) există o conjugare similară aceleia din carboxil, dar mai slabă; fenolii sînt acizi mai tari decît alcoolii, dar mai slabi decît acizii carboxilici, după cum reiese din compararea constantelor de aciditate, K_a, indicate sub formulele de mai sus.

Energia de conjugare a grupei carboxil, calculată din căldurile de ardere ale acidului acetic, acetatului de etil și altor derivați funcționali ai acestui acid, cu ajutorul energiilor de legătură din tabela 13, pagina 131, este de 14—18 kcal/mol. Trebuie menționat că aceste valori sînt aproximative, dar stabilizarea prin conjugare este indubitabilă.

La acidul formic, HCOOH, s-a calculat, pe baza distanțelor interatomice menționate mai sus, că legătura C=O are un caracter de numai 75% dublă legătură, în timp ce legătura C—OH este 32% dublă. (Ca bază de calcul s-a luat lungimea legăturii C—O din alcooli, de 1,439 Å și a legăturii C=O carbonilice, de 1,224 Å; despre principiul calculului, v. p. 87.) Tăria acizilor, RCOOH, adică ușurința cu care ei se despart de proton, depinde într-o mare măsură de natura grupei R. Aceasta înseamnă că grupa R influențează conjugarea carboxilului descrisă mai sus (v. vol. II, „Relații între structura și tăria acizilor și a bazelor").

O conjugare asemănătoare cu aceea din carboxilul neionizat există în derivații funcționali ai carboxilului: esterii, amidele etc. Aceasta explică tendința mult mai mică a grupei CO din acești derivați, decît a grupei CO din aldehide și cetone, de a adiționa reactanții nucleofili caracteristici ai grupei carbonil. Despre conformația plană a carboxilului, impusă de conjugare, s-a vorbit în alt loc (p. 22).

Reacții. 1. Prin neutralizarea acizilor carboxilici cu hidroxizi, oxizi sau carbonați de metale, precum și cu amine, se obțin *săruri*. Cu puține excepții, sărurile acizilor monocarboxilici sînt solubile în apă. Unele „săruri" de acizi monocarboxilici superiori cu metale grele sînt compuși neionizați (de ex. sarea de Cu(II) a acidului lauric, după cum s-a stabilit din susceptibilitatea magnetică).

Acizii minerali tari pun în libertate acizii carboxilici din sărurile lor (acești acizi cedează ușor un proton bazei $RCOO^-$, care trece în RCOOH).

2. Acizii monocarboxilici sînt *rezistenți la încălzire*. Chiar cei cu molecule mari pot fi distilați, sub presiune redusă, fără descompunere (v. tabela, p. 743). La temperatură înaltă acidul acetic se transformă în cetenă.

Sărurile acizilor se descompun la încălzire. Sărurile de sodiu încălzite cu un exces de hidroxid alcalin (calce sodată) se decarboxilează. Astfel se obțin: metanul din acid acetic (p. 226) și benzenul din acid benzoic (p. 304). Omologii acidului acetic, tratați la fel, dau în locul alcanului respectiv produșii lui de descompunere, între altele mult metan și hidrogen. Sărurile de calciu

şi de alte metale, încălzite singure, trec în cetone; încălzite cu formiat de calciu dau aldehide (p. 665).

3. Faţă de acizii minerali (H_2SO_4 conc.) grupa carboxil, din acizii saturaţi, este foarte rezistentă.

Acizii carboxilici saturaţi sînt rezistenţi faţă de agenţii oxidanţi. Acidul acetic se utilizează curent ca dizolvant în reacţii de oxidare cu acid cromic.

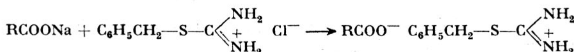
De asemenea, grupa carboxil este rezistentă faţă de agenţii reducători sau la hidrogenare prin cataliză heterogenă. S-au arătat înainte condiţiile în care carboxilul poate fi hidrogenat la alcool primar (p. 444) sau la aldehidă (p. 665).

4. Acizii dau naştere unui număr mare de *derivaţi funcţionali*, care vor fi descrişi într-un capitol separat.

5. Pentru *caracterizarea* şi *identificarea* analitică a acizilor carboxilici se folosesc derivaţi ai lor cu puncte de topire nete. De obicei se utilizează în acest scop:

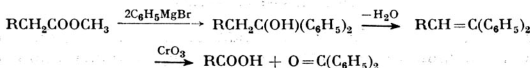
a. Amide sau anilide, care se obţin prin transformarea acidului în clorură acidă şi tratarea acesteia cu amoniac sau cu anilină.

b. Săruri de S-benzilizotiuroniu. Acestea se obţin direct prin tratarea clorurii de S-benzilizotiuroniu (v. p. 860) cu sarea de sodiu a acidului:



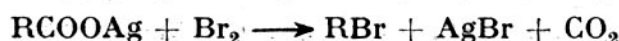
c. Esterii obţinuţi prin tratarea sării de sodiu a acidului cu bromură de *p*-bromfenacil (*p*, ω-dibromacetofenonă):

6. Tot în scopuri de identificare analitică este adesea necesar să se degradeze un acid, la acidul imediat inferior. Metoda utilizată de obicei (după Barbier-Wieland) reiese din următoarele formule:

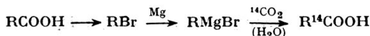


O altă metodă mai veche este redată la pagina 752.

7. O interesantă reacţie generală de degradare a unui acid, la compusul bromurat sau iodurat imediat inferior, constă în tratarea sării de argint a acidului, suspendată în CCl_4, cu brom sau cu iod (H. Hunsdiecker, 1937):



Mecanismul reacţiei este, cu mare probabilitate, homolitic. Reacţia aceasta este utilizată pentru marcarea carboxilului cu carbon izotopic; pentru aceasta se supune acidul reacţiei Hunsdiecker, iar brom-derivatul obţinut se transformă în compus organo-magnezian, care se tratează cu bioxid de carbon radioactiv:

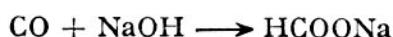


Despre degradarea acizilor cu acid azothidric după Schmidt, v. pagina 838.

8. Pentru mărirea moleculei unui acid se utilizează adesea reacţia de transpoziţie a diazocetonelor, care se obţin uşor din cloruri acide şi diazometan (p. 615, 617).

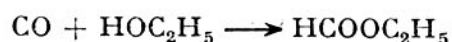
Reprezentanți mai importanți ai clasei. *Acidul formic, acidul metanoic*, HCOOH (constantele fizice v. tabela, p. 743) a fost obținut în secolul al XVII-lea, din furnicile roșii, prin distilare cu apă. Este mult răspîndit în natură, în regnul animal și vegetal, dar se găsește întotdeauna numai în cantități mici.

Se cunosc numeroase reacții de formare ale acidului formic, de ex. hidroliza cloroformului și a acidului cianhidric, oxidarea metanolului sau a metanalului. Înainte se prepara acid formic, în laborator, prin încălzirea acidului oxalic cu glicerină. Fabricația industrială se bazează pe reacția dintre oxidul de carbon și hidroxidul de sodiu, la 200° și 15 at; se formează formiatul de sodiu (M. Berthelot, 1855):


$$CO + NaOH \longrightarrow HCOONa$$

Din formiatul de sodiu se pune în libertate acidul formic cu acid sulfuric.

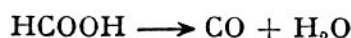
Reacția de carbonilare de mai sus poate fi extinsă la obținerea unui ester al acidului formic, *formiatul de etil*. Pentru aceasta se combină oxidul de carbon cu etanol, în prezența unei mici cantități de etoxid de sodiu, la temperatură și presiune înaltă:


$$CO + HOC_2H_5 \longrightarrow HCOOC_2H_5$$

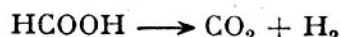
La fel, din oxid de carbon și amoniac, cu sau fără alcool, la 200° și 125 at, se formează *formamida*, $HCONH_2$.

Acidul formic este un lichid incolor, mobil, cu miros înțepător puternic, corosiv pentru piele. Este, după cum s-a spus, un acid mai tare decît omologii săi. Toate sărurile sale sînt ușor solubile în apă.

Acidul sulfuric și alte substanțe avide de apă îl descompun, la temperatura camerei sau la o ușoară încălzire:


$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

Lumina ultravioletă cu lungime de undă mică și metalele din grupa platinei, de ex. paladiul, fin divizate îl descompun, la temperatura camerei, într-un mod diferit:


$$HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$$

Spre deosebire de omologii mai înalți, acidul formic are proprietăți reducătoare. Reduce de ex. permanganatul de potasiu, în soluție slab alcalină, și poate fi titrat cu acest reactiv. Reduce, de asemenea, sărurile unor metale grele: sublimatul, pînă la calomel, și sărurile de argint și de paladiu, pînă la metal. Formiatul de nichel uscat, încălzit la 190°, se descompune violent, dînd nichel metalic pulverulent, care este, în această formă, un bun catalizator de hidrogenare:

$$Ni(HCO_2)_2 \longrightarrow Ni + 2CO_2 + H_2$$

Acidul formic se întrebuințează în tăbăcărie pentru decalcificarea pieilor și în industria textilă, unde, fiind mai ieftin grație procedeului simplu de fabricație descris mai sus, a înlocuit într-o mare măsură alți acizi organici

întrebuinţaţi înainte ca mordanţi auxiliari (acizii acetic, oxalic, lactic şi chiar acizii tartric şi citric).

Acidul acetic, *acidul etanoic*, CH_3COOH, se obţine sub formă de soluţii diluate, de concentraţie 3—15%, prin fermentarea oxidativă a soluţiilor diluate de alcool, cu diverse specii de *Bacterium aceti*. În procedeul Schuezenbach, mult răspîndit, se lasă să curgă încet vin sau alcool diluat, în care se dizolvă substanţe hrănitoare pentru bacterii, peste talaş de lemn de fag conţinut în butoaie bine aerisite. Oţetul comestibil are o concentraţie de 3—6% acid acetic.

Din aşa-numitul „oţet de lemn" sau „acid pirolignos" obţinut prin distilarea uscată a lemnului (p. 451), acidul acetic (cca. 10%) se izolează cel mai bine prin extragere cu dizolvanţi organici, de ex. cu acetat de etil. După un procedeu mai vechi, acidul pirolignos se neutralizează cu lapte de var, iar acetatul de calciu brut sau „calcea cenuşie", ce se obţine astfel, se descompune cu acid sulfuric concentrat şi apoi se distilă, obţinîndu-se un acid acetic de 75—80%.

Calea sintetică cea mai importantă pentru fabricarea acidului acetic constă în oxidarea acetaldehidei obţinută din acetilenă. În unele procedee, oxidarea se face cu aer sau oxigen, la 60°, în prezenţa acetatului de mangan, care accelerează reacţia şi totodată descompune acidul peracetic format intermediar (p. 698). Rezultă acid acetic de 95—97%. Un alt procedeu, lucrînd cu oxigen, la 40°, în prezenţă de acetat de cobalt şi de acetat de cupru, duce, în mod surprinzător, la un amestec de acid acetic (cca. 50—55%), anhidridă acetică (35—40%) şi apă (10%), care poate fi separat în cele trei componente, prin distilare rapidă.

Acidul acetic pur se obţine industrial, din aceste produse tehnice, prin rectificare în aparate cu coloane, şi se numeşte *acid acetic glacial*, fiindcă se solidifică la rece (v. constantele în tabela, p. 743).

Acidul acetic se amestecă în orice proporţie cu apa, alcoolul, eterul şi benzenul, nu însă cu sulfura de carbon. La amestecarea acidului acetic cu apa se produce o contracţie de volum, care atinge valoarea maximă la concentraţia 77% acid acetic şi 23% apă, în greutate. Acest amestec corespunde proporţiei de 1 : 1 moli acid acetic faţă de apă. Din cauza acestei contracţii de volum, cînd se diluează acidul acetic, densitatea întîi creşte apoi scade, maximul densităţii fiind al soluţiei de 77%. Contracţia de volum se datoreşte formării unei combinaţii slabe, neizolabile, printr-o legătură de hidrogen, între o moleculă de acid şi una de apă. (Aşa se explică faptul menţionat mai sus, că în soluţie apoasă diluată acizii apar monomoleculari.)

Acidul acetic serveşte, în cantităţi mari, la fabricarea de esteri, în special ai alcoolilor etilic, propilic, butilic şi amilic. Se întrebuinţează apoi, ca materie primă, la fabricarea acetonei, a anhidridei acetice şi a multor altor produşi.

O deosebită importanţă prezintă sărurile acidului acetic care se obţin, în general, prin neutralizarea oxizilor sau hidroxizilor metalici cu acid acetic. Toate sînt uşor solubile în apă. *Acetatul de sodiu*, $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$, se deshidratează prin topire şi serveşte în această stare anhidră ca agent de condensare (p. 685) şi la fabricarea anhidridei acetice. *Acetaţii de aluminiu* se obţin prin dizolvarea hidroxidului de aluminiu în cantitatea calculată de acid acetic diluat, sau prin tratarea sulfatului de aluminiu cu acetat de plumb. Acetatul de aluminiu normal, $Al(OCOCH_3)_3 \cdot H_2O$, se hidrolizează uşor în soluţie; acetatul monobazic, $Al(OH)(OCOCH_3)_2$, este o masă amorfă, solubilă în apă; acetatul bibazic, $Al(OH)_2OCOCH_3$, este insolubil în apă. Acetaţii de aluminiu servesc ca mordanţi în vopsitorie, ca şi cei de crom şi de fer. Importanţă au şi acetaţii de plumb (neutru şi bazic) şi cei de cupru.

Acidul n-butiric, $CH_3CH_2CH_2COOH$, se obține prin fermentația oxidativă, cu bacterii, a zaharurilor (vol. II). Are, ca și acizii din seriile C_5, C_6, C_7, un miros extrem de respingător.

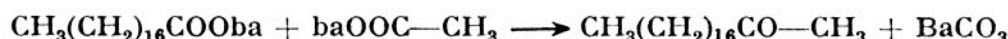
Acidul butiric și acidul propionic au dobîndit în timpul din urmă importanță tehnică, fiind utilizați la fabricare de esteri, în special de acetobutirat și de acetopropionat de celuloză, mase plastice prețioase. Metoda cea mai practică pentru obținerea acestor acizi, în cantități industriale, pornește de la aldehidele respective (p. 671), care se oxidează cu aer și acetat de mangan prin metoda indicată mai sus la acidul acetic, obținîndu-se totodată și anhidridele lor.

Acizii cu catenă normală și cu un număr par de atomi de carbon, avînd între 4 și 22 de atomi de carbon în moleculă, se găsesc sub formă de esteri ai glicerinei, în grăsimi.

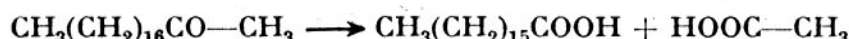
Astfel, acidul butiric (C_4) se găsește în untul de vacă. *Acizii capronic, caprilic* și *caprinic* (C_6, C_8 și C_{10}) apar în untul de vacă, de capră, în grăsimea nucii de cocos și în alte grăsimi vegetale. *Acidul lauric* (C_{12}) se găsește în fructul dafinului (*Laurus nobilis*) și este acidul principal din grăsimea nucii de cocos. Printre acizii mai înalți sînt deosebit de importanți *acidul palmitic* (C_{16}) și *acidul stearic* (C_{18}), componente principale ale grăsimilor, după cum se va arăta în alt loc (v. „Grăsimile“, p. 805).

Acizii cu catenă normală și număr impar de atomi de carbon nu se găsesc decît rar în natură și atunci nu apar în grăsimi, ci în uleiuri eterice, de multe ori ca esteri. Vom menționa aici numai *acidul pelargonic*, $CH_3(CH_2)_7COOH$, izolat din uleiul de mușcată *(Pelargonium roseum)*.

Structura termenilor mai înalți ai acestei serii omoloage a fost stabilită prin degradare succesivă, pornindu-se de la acidul stearic. Acesta s-a transformat în heptadecil-metil-cetonă, prin distilarea uscată a sării sale de bariu, cu acetat de bariu. Cetona a fost apoi oxidată (ba = Ba/2):



$$CH_3(CH_2)_{16}COOba + baOOC{-}CH_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{16}CO{-}CH_3 + BaCO_3$$



$$CH_3(CH_2)_{16}CO{-}CH_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{15}COOH + HOOC{-}CH_3$$

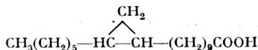
Acidul heptadecanoic obținut a fost supus aceleiași degradări, și operația a fost repetată pînă s-a ajuns la acidul caprinic, $CH_3(CH_2)_8COOH$ (F. Krafft, 1882). Structura acestui acid era cunoscută prin sinteză. În modul acesta s-a stabilit că toți acizii aparținînd acestei serii omoloage au catenă normală.

Printre acizii cu catenă ramificată, unii se găsesc în natură:

Acidul izobutiric, $(CH_3)_2CHCOOH$, se întîlnește în rădăcina de arnica și, ca ester, în unele uleiuri eterice. Se obține sintetic din alcoolul izobutilic, prin oxidare.

Acidul izovalerianic, $(CH_3)_2CHCH_2COOH$, se găsește, alături de *acidul metiletilacetic*, $CH_3CH(C_2H_5)COOH$, liber și sub formă de ester, în rădăcinile de odolean *(Valeriana officinalis)* și de anghelică *(Angelica archangelica)*. Se întrebuințează, din cauza proprietăților calmante, în farmacie.

Din *Lactobacillus arabinosus* și *L. casei* a fost izolat un acid C_{19}, cu inel ciclopropanic, numit *acidul lactobacilic :*



Acidul benzoic, C_6H_5COOH, se găsește în multe rășini vegetale. Se fabrică din toluen, fie prin oxidare directă, fie prin clorurare pînă la feniltriclormetan și hidroliză. Acest derivat clorurat din urmă este un subprodus de la fabricarea clorurii de benziliden, întrebuințată la fabricarea benzaldehidei.

Acidul benzoic cristalizează în frumoase foițe albe, lucitoare, fără miros, cu p.t. 121,7° și p.f. 249,2°. Sublimează ușor, înainte de topire, și este antrenabil cu vapori de apă.

Nucleul aromatic al acidului benzoic poate lua parte la reacții de substituție. Grupa carboxil fiind un substituent de ordinul II, substituția este orientată spre poziția *meta*; totodată nucleul este deactivat. Prin nitrarea directă a acidului benzoic se obține acidul *m*-nitrobenzoic; prin bromurare se formează acidul *m*-brombenzoic.

Acidul benzoic și sarea lui de sodiu se întrebuințează ca dezinfectanți, pentru conservarea alimentelor și în farmacie. Soluția are un gust astringent, dulceag. Servește la fabricarea clorurii de benzoil și a unor coloranți.

Acizii din petrol. Petrolurile naturale conțin mici cantități de acizi (sub 1%) care se izolează în timpul prelucrării, prin extragerea diverselor fracțiuni, benzină, motorină și în special petrolul lampant, cu hidroxid de sodiu și prin acidularea leșiilor obținute. Acizii din petrol (descoperiți de V. V. Markovnikov, 1892), se numesc *acizi naftenici*, fiindcă, pînă de curînd, s-a crezut că sînt compuși numai din acizi ai cicloalcanilor. S-au identificat însă și acizi alcanici, în special cu catenă ramificată.

Acizii din petrol sînt un amestec de numeroase specii, greu de separat. Au fost izolați următorii acizi din petrolul românesc (Nenițescu și D. Isăcescu), din petrolul sovietic (Cicibabin) și din cel american (Lochte):

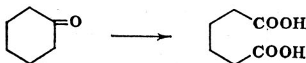
4-Metilpentanoic (rom.)	Ciclopentilacetic (rom.)
5-Metilhexanoic (rom.)	3-Metil-ciclopentilacetic (am.)
3-Etilpentanoic (rom.; sov.)	2,3-Dimetil-ciclopentilacetic (am.)
Ciclopentan-carboxilic (rom.; sov.; am.)	Ciclohexan-carboxilic (sov.; am.)
2- și 3-Metilciclopentan-carboxilic (am.)	*p*-Metilciclohexan-carboxilic (am.)
1,2,2-Trimetilciclopentan-carboxilic (am.)	2,2,6-Trimetilciclohexan-carboxilic (am.; iran.)

Cantitativ predomină acizii cu inel ciclopentanic. Structura acizilor naftenici cu molecule mai mari nu este cunoscută. Printre acizii mai mari decît C_{11} se găsesc în abundență compuși cu două și poate și mai multe cicluri în molecula lor. În fracțiunile superioare apar, în cantități mici, *acizii palmitic, stearic* și *arahic*.

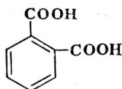
Sărurile acizilor naftenici cu unele metale grele (Cu, Co etc.) sînt solubile în hidrocarburi și în alți compuși organici. Naftenații de cobalt, mangan și plumb sînt catalizatori importanți pentru fabricarea de vernisuri din uleiuri sicative (v. p. 818) și pentru alte reacții de autoxidare (v. p. 662 și 769). Cantități mari de acizi naftenici servesc la fabricarea săpunului. Naftenatul de cupru are proprietăți fungicide.

2. ACIZI DICARBOXILICI ŞI POLICARBOXILICI SATURAŢI

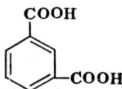
Metode generale de preparare. 1. *Metoda oxidativă.* Se obţin acizi dicarboxilici alifatici prin oxidarea cetonelor ciclice, cu acid azotic sau cu permanganat de potasiu. Metoda are importanţă mai ales în cazul cetonelor cu cicluri de cinci şi de şase atomi. Din ciclohexanonă (la fel din ciclohexanol) se obţine *acidul adipic*:



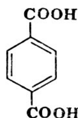
Hidrocarburile aromatice cu două sau mai multe catene laterale dau prin oxidare acizi dicarboxilici, respectiv policarboxilici aromatici. Din cei trei xileni se obţin *acizii ftalici*:



Acid ftalic



Acid izoftalic

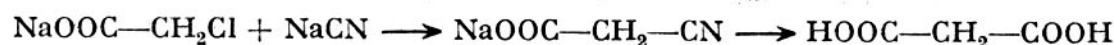


Acid tereftalic

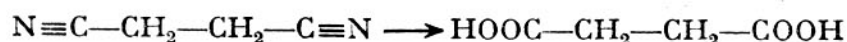
În mod asemănător se obţin, din trimetilbenzeni, acizii benzen-tricarboxilici $C_6H_3(COOH)_3$, anume din hemimeliten, *acidul hemimelitic* (sau hemelitic) cu carboxilii în poziţie vicinală (1,2,3), din mesitilen, *acidul trimesic*, cu carboxilii în poziţie simetrică (1,3,5) şi din pseudocumen, *acidul trimelitic*, cu carboxilii în poziţie nesimetrică (1,2,4).

Acidul ftalic se formează, precum s-a mai spus, şi prin oxidarea naftalinei. Din fenantren se obţine, în mod asemănător, acidul *o,o'*-bifenil-dicarboxilic sau *acidul difenic* (p. 354), iar din acenaften se formează acidul 1,8 sau *peri*-naftalin-dicarboxilic, numit şi *acid naftalic* (p. 352).

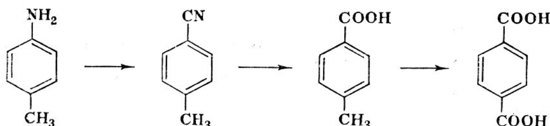
2. *Metoda saponificării.* Ca exemplu de aplicare a metodei saponificării vom menţiona prepararea *acidului malonic*, din acidul cianacetic, care, la rîndul lui, se obţine din acidul cloracetic (sare de sodiu) şi cianură de sodiu:



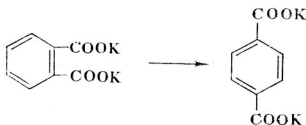
Omologul imediat superior, *acidul succinic*, se poate prepara din nitrilul său, a cărui sinteză din dibrometan şi cianură de potasiu a fost arătată mai înainte (p. 555):



Se pot aplica pe rînd și ambele metode, în aceeași moleculă, de ex. la prepararea *acidului tereftalic*: *p*-toluidina se diazotează și, prin reacția Sandmeyer, se transformă în *p*-tolunitril. Saponificarea acestui compus conduce la *acidul p-toluic*, care apoi se oxidează:

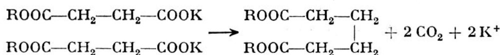


3. Sarea de potasiu a acidului ftalic (și a acidului izoftalic) suferă, la 400°, într-o atmosferă de CO_2, o izomerizare trecînd în sarea acidului tereftalic (B. Raecke, 1957):



Izomerizări de acest fel suferă și sărurile de potasiu (nu însă sărurile altor metale) ale acizilor dicarboxilici din seria naftalinei. În mod similar, benzoatul de potasiu, încălzit la 400°, se disproporționează în tereftalat de potasiu și benzen.

4. *Prin sinteză anodică* (p. 741) se pot obține acizi dicarboxilici, pornindu-se de la sărurile de potasiu ale monoesterilor unor acizi dicarboxilici cu molecule mai mici:



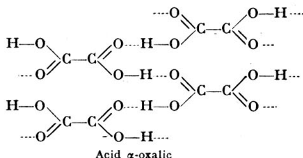
5. Numeroase sinteze de acizi di- și policarboxilici pornesc de la esterul malonic (v. p. 763).

Unele metode cu aplicații limitate sînt discutate la acizii respectivi.

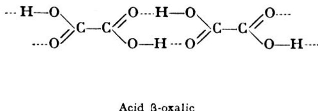
Proprietăți fizice. Acizii policarboxilici sînt, în majoritate, solizi. În seria omoloagă a acizilor dicarboxilici alifatici, cu grupele carboxil la marginile catenei, se observă o alternanță a punctelor de topire asemănătoare, dar mai accentuată decît cea din seria acizilor monocarboxilici: termenii cu număr par de atomi de carbon se topesc la temperaturi mai înalte decît cei cu număr impar (v. tabela 39).

Solubilitatea în apă este mult mai mare la termenii cu număr impar de atomi de carbon decît la cei cu număr par (v. tabela) și scade cu cît molecula este mai mare.

Forme cristaline. a. Acidul oxalic anhidru cristalizează în două modificaţii: α şi β. Acidul α-oxalic are o structură stratificată, în care moleculele dintr-un plan sînt unite prin legături de hidrogen. Acidul β-oxalic are o reţea compusă din asociaţii filiforme sau ştreanguri de molecule, unite prin legături de hidrogen.



Acid α-oxalic



Acid β-oxalic

Acidul oxalic dihidrat, $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$, formează cristale în care moleculele de apă sînt intercalate între carboxili şi legate de aceştia prin legături de hidrogen (fiecare moleculă de apă, de trei atomi de oxigen carboxilici). Prin metoda rezonanţei magnetice nucleare s-a stabilit că moleculele de apă nu sînt conţinute în cristal sub formă de ioni H_3O^+.

Tabela 39

Constante fizice ale acizilor di- şi policarboxilici

		p. t.	Solubilitatea în H_2O, la 20°, în %	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$
Acid oxalic	HOOC—COOH	189,5°	8,6	5900	64
Acid malonic	$HOOCCH_2COOH$	135,6	73,5	149	2,0
Acid succinic	$HOOC(CH_2)_2COOH$	185	5,8	6,4	3,3
Acid glutaric	$HOOC(CH_2)_3COOH$	97,5	63,9	4,5	3,8
Acid adipic	$HOOC(CH_2)_4COOH$	153	1,5	3,8	3,9
Acid pimelic	$HOOC(CH_2)_5COOH$	105	5,0	3,3	3,8
Acid suberic	$HOOC(CH_2)_6COOH$	140	0,16	3,0	4,0
Acid acelaic	$HOOC(CH_2)_7COOH$	108	0,24	2,8	4,0
Acid sebacic	$HOOC(CH_2)_8COOH$	134	0,10	2,7	2,5
Acid ftalic (*o*)	$C_6H_4(COOH)_2$	213		121	
Acid izoftalic (*m*)	—	300		28,7	
Acid tereftalic (*p*)	—	f. înalt			
Acid hemimelitic (vic.)	$C_6H_3(COOH)_3$	anh. 185			
Acid trimelitic (nesim.)	—	anh. 216			
Acid trimesic (sim.)	—	350			
Acid melitic	$C_6(COOH)_6$	288			

În toate cele trei forme cristaline, moleculele acidului oxalic sînt plane, iar distanţa dintre atomii de carbon este 1,54 Å (adică distanţa este normală şi nu mai scurtă, cum se credea înainte). Cei doi carboxili ai acidului oxalic nu sînt deci conjugaţi între ei; coplanaritatea lor este probabil un efect al polarităţii moleculei.

În ionul de oxalat, planurile carboxililor sînt rotite unul faţă de altul cu un unghi de 28°; distanţa C—C este 1,56 Å, iar distanţele C—O, în fiecare carboxil, sînt practic egale (1,23 şi 1,25 Å).

b. Acizii dicarboxilici superiori (de la C_4 în sus), cu număr par de atomi de carbon, cum sînt acizii adipic şi sebacic, au molecule practic complet plane şi centrosimetrice (fig. 72 *a*). La acizii cu număr impar de atomi de carbon (anume la acizii glutaric şi pimelic), moleculele nu sînt plane, ci au o formă răsucită şi nu sînt nici centrosimetrice, ci au o axă de simetrie binară (fig. 72 *b*). Grupele carboxil sînt înclinate, cu un unghi de 60° una faţă de alta şi de 30° faţă de planul catenei în zigzag a atomilor de carbon. Moleculele acizilor din seria impară sînt mai bogate în energie, cu cca. 2 kcal/mol, decît acelea din seria pară. Aceasta explică diferenţele punctelor de topire şi a solubilităţilor dintre cele două serii.

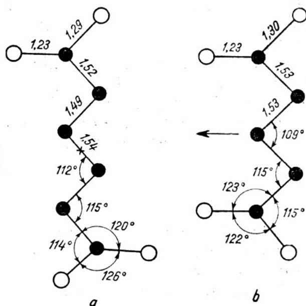
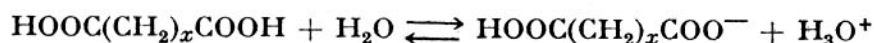


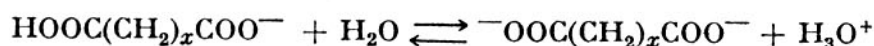
Fig. 72. Distanţe şi unghiuri interatomice, determinate cu raze X, în moleculele de acid adipic şi acid glutaric.

Ionizarea. Acizii dicarboxilici sînt acizi mai tari decît acizii monocarboxilici saturaţi (v. tabela, p. 756, în care K_1 şi K_2 sînt constantele de aciditate ale primului şi celui de-al doilea carboxil; compară cu constantele de aciditate ale acizilor monocarboxilici, p. 747). Influenţa acidifiantă a unui carboxil asupra celuilalt (datorită efectului inductiv; v. vol. II) este cu atît mai puternică cu cît carboxilii sînt mai apropiaţi în catenă. De aceea, acidul oxalic este acidul cel mai tare din serie, după care urmează acidul malonic etc.

În soluţia concentrată a unui acid dicarboxilic este ionizat numai unul din carboxili, iar cel de-al doilea începe să ionizeze numai la diluţie mai mare:



$$HOOC(CH_2)_xCOOH + H_2O \rightleftharpoons HOOC(CH_2)_xCOO^- + H_3O^+$$



$$HOOC(CH_2)_xCOO^- + H_2O \rightleftharpoons {}^-OOC(CH_2)_xCOO^- + H_3O^+$$

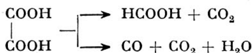
La concentraţii medii, cele două echilibre se suprapun. Ionizarea decurge în două stadii, în modul indicat mai sus, din cauză că sarcina negativă a grupei COO^-, rezultată din ionizarea primului carboxil, exercită o atracţie asupra hidrogenului celui de-al doilea carboxil, a cărui ionizare este astfel parţial inhibată. Fenomenul acesta poate servi la determinarea distanţei absolute dintre sarcinile celor doi carboxili.

Comportare chimică. Acizii dicarboxilici formează săruri şi derivaţi funcţionali, întocmai ca acizii monocarboxilici. În majoritatea cazurilor sînt

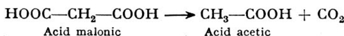
posibili cîte doi derivați ai fiecărui acid: o sare acidă și una neutră, un monoester și un diester etc., după cum reacționează numai unul sau ambii carboxili.

Afară de aceste proprietăți chimice, care se bazează pe transformările normale ale grupelor carboxil, apar la acizii dicarboxilici și policarboxilici și unele proprietăți noi, datorite influenței reciproce a carboxililor, proprietăți variind mult cu poziția relativă a acestor grupe. Vom examina întîi comportarea diferitelor tipuri de acizi dicarboxilici, la *descompunerea termică*, realizată prin încălzirea acizilor singuri, sau în prezență de agenți deshidratanți.

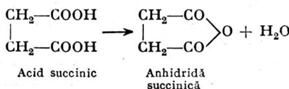
Acidul oxalic este o combinație unică în felul ei, fiindcă este singura posibilă cu carboxilii în poziția 1,2. Prin încălzire rapidă, peste 200°, acidul oxalic se descompune în acid formic și bioxid de carbon (reacție favorizată de prezența glicerinei) sau în oxid de carbon, bioxid de carbon și apă (singura reacție în prezența acidului sulfuric conc.):

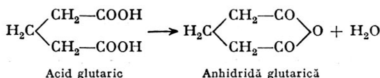


Acizii cu carboxilii în poziția 1,3, adică acizii avînd doi carboxili legați de același atom de carbon, al căror reprezentant tipic este *acidul malonic*, se decarboxilează ușor, prin încălzire pe la 120—150°, și dau un acid monocarboxilic și bioxid de carbon:



Acizii cu carboxilii în pozițiile 1,4 și 1,5, cum sînt *acidul succinic*, *acidul glutaric* și derivații lor, elimină o moleculă de apă și trec în *anhidride interne ciclice*:

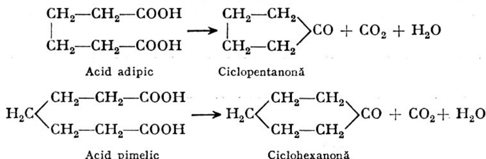




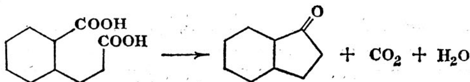
Această reacție de ciclizare se produce deosebit de ușor la încălzirea acizilor respectivi cu anhidridă acetică, o substanță care favorizează eliminarea apei. Se formează, după cum se vede, inele de cinci și de șase atomi, care, potrivit teoriei tensiunii, sînt cele mai stabile. (Despre proprietățile acestor anhidride ciclice v. și p. 792).

Acizii cu carboxilii în pozițiile 1,6 și 1,7, de tipul *acizilor adipic* și *pimelic*, se comportă iarăși în mod deosebit: la încălzirea acestor acizi cu anhidridă acetică, ei elimină apă și bioxid de carbon, formînd cetone ciclice. Acidul

adipic dă naştere unei cetone cu un ciclu de cinci, iar acidul pimelic unei cetone cu un ciclu de şase atomi:

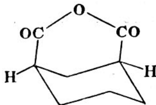


La fel se comportă acizii cu structuri mai complicate sau avînd cicluri în moleculă:



S-a arătat mai înainte că aceste reacţii de ciclizare, care duc la cetone, se produc şi la distilarea anumitor săruri ale acizilor dicarboxilici sau la încălzirea lor cu unii catalizatori (p. 664). De asemenea s-a arătat că acizii cu carboxilii şi mai depărtaţi decît 1,7, şi anume ajungînd pînă la 1,25, dau tot cetone ciclice cînd sînt supuşi unui tratament similar.

Comportarea diferitelor categorii de acizi, la încălzire şi deshidratare, serveşte ca metodă pentru stabilirea poziţiei carboxililor: formarea de anhidride este considerată ca o dovadă pentru poziţia 1,4 sau 1,5, iar formarea de cetone pentru poziţia 1,6 sau pentru poziţii mai depărtate ale grupelor carboxil (G. Blanc, 1905). Această regulă trebuie însă aplicată cu prudenţă; ea nu este valabilă decît la acizii aciclici şi la acizii ciclici de tipul celui formulat mai sus, ai căror carboxili, datorită rotaţiei libere a catenei, se pot întîlni pentru a reacţiona. Dimpotrivă, la acidul izoftalic (p. 754), cu toate că poziţia carboxililor este 1,5, formarea unei anhidride este imposibilă din cauza configuraţiei plane, rigide a moleculei. În schimb, acidul hexahidro-izoftalic (acidul 1,3-ciclohexan-dicarboxilic) poate forma o anhidridă internă a formei *cis* (v. alte exemple, p. 768):



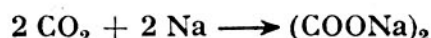
Acizii dicarboxilici superiori cu formula generală $(CH_2)_n(COOH)_2$ ($n > 4$) se transformă, sub acţiunea blîndă a anhidridei acetice, în anhidride macromoleculare (W. A. Carothers, 1929):

$$—OCO(CH_2)_nCO—OCO(CH_2)_nCO—OCO(CH_2)_nCO—$$

Aceşti compuşi formează fibre şi filme orientate, flexibile. La încălzire în vid înaintat acestea se descompun formînd anhidride interne, ciclice, de tipul descris mai sus. Încălzite mai energic dau însă cetone ciclice, cu degajare de CO_2.

Acidul oxalic (carboxilii în 1,2). Sub formă de săruri de calciu și de potasiu, acidul oxalic este mult răspîndit în vegetale. Mai rar se întîlnește sarea acidă de potasiu, „sarea de măcriș“ (în măcriș, *Rumex acetosa* și în măcrișul iepurelui, *Oxalis acetosella*), care este cunoscută din secolul al XVII-lea. Acid oxalic liber se găsește în ciuperca de mucegai, *Aspergillus niger*. Sarea de calciu a acidului oxalic se depune adesea din urină (pietre din bășică sau rinichi).

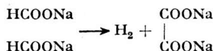
Se formează oxalat de sodiu prin trecerea bioxidului de carbon uscat peste sodiu, la 350°:



$$2\,CO_2 + 2\,Na \longrightarrow (COONa)_2$$

Un procedeu vechi, astăzi părăsit, pentru prepararea acidului oxalic, constă în topirea răzăturii de lemn, cu hidroxid de potasiu, la 280°. În aceste condiții se produce o degradare hidrolitică și oxidativă a polizaharidelor din lemn.

Procedeul modern de fabricație se bazează pe o curioasă reacție a formiatului de sodiu: prin încălzirea rapidă, a acestei substanțe, la 420°, se produce o descompunere violentă, cu degajare de hidrogen, și se formează oxalatul de sodiu:



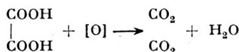
$$\begin{matrix} HCOONa \\ HCOONa \end{matrix} \longrightarrow H_2 + \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}$$

În aplicarea industrială a acestei reacții, temperatura se poate scădea la 290—300°, prin adăugarea unor mici cantități de hidroxid de sodiu. Oxalatul de sodiu obținut se transformă apoi, prin caustificare cu lapte de var, în oxalat de calciu insolubil și în hidroxid de sodiu. Acesta din urmă (în soluție) se reintroduce în fabricație pentru obținerea formiatului de sodiu prin procedeul arătat la pagina 750. Din oxalatul de calciu se eliberează acidul oxalic, prin descompunere cu acid sulfuric.

Acidul oxalic cristalizează cu două molecule de apă. Apa se poate îndepărta prin încălzire peste 100°; la 150° substanța începe a sublima și se topește la 189,5°. (Despre formele cristaline ale acidului anhidru, v. p. 756).

Descompunerea termică a acidului a fost descrisă mai sus (p. 758).

Spre deosebire de termenii mai înalți ai seriei, acidul oxalic are proprietăți reducătoare. El este oxidat cantitativ de permanganatul de potasiu, în soluție acidă (v. o comportare asemănătoare a acidului formic):



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + [O] \longrightarrow \begin{matrix} CO_2 \\ \\ CO_2 \end{matrix} + H_2O$$

Pe această reacție se bazează întrebuințarea acidului oxalic, ca etalon în oxidimetrie.

Acidul oxalic este toxic.

Se cunosc săruri acide și neutre ale acidului oxalic. Numai sărurile metalelor alcaline și ale amoniului sînt solubile în apă. Oxalatul de calciu, $C_2O_4Ca \cdot H_2O$, insolubil, se întrebuințează, precum se știe, în chimia analitică. Oxalatul feric este sensibil la lumină și servește la prepararea hîrtiilor albastre

de copiat. Oxalații de argint și de mercur explodează la încălzire, descompunîndu-se în metal și bioxid de carbon.

Acidul oxalic servește în vopsitoria textilă, ca agent decolorant și în industria chimică.

Acizi dicarboxilici cu carboxilii în poziția 1,3. Prepararea celui mai simplu reprezentant al seriei, *acidul malonic*, $HOOCCH_2COOH$, a fost descrisă mai sus (p. 754). Acidul malonic formează cristale cu p.t. 135°, foarte ușor solubile în apă (v. tabela, p. 756).

Cea mai importantă reacție a acidului malonic este *decarboxilarea*, care se produce deosebit de ușor, prin simplă încălzire cîteva grade peste punctul de topire:

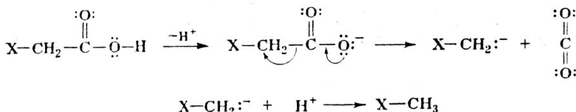
$$HOOC—CH_2—COOH \longrightarrow CO_2 + CH_3—COOH$$

La fel se decarboxilează și omologii acidului malonic, adică toate acele substanțe care au două grupe carboxil legate de același atom de carbon.

Mecanismul reacției de decarboxilare. La fel de ușor ca acidul malonic se decarboxilează și alți compuși cu formula generală:

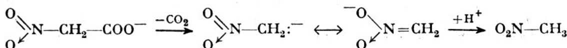
$$X—CH_2—COOH \text{ (în care } X = CHO, COR, COOR, CN, NO_2 \text{ etc.)}$$

După cum se vede, grupele X sînt toate puternic atrăgătoare de electroni (prin efecte —*I* și —*E*). Mecanismul cel mai probabil este: cedarea unui proton unei baze și eliminarea de CO_2 cu formarea unui *carbanion*:

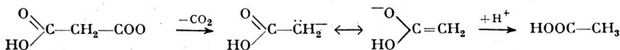


Reacția va decurge cu atît mai ușor, cu cît carbanionul $X—CH_2:^-$ este mai stabil.

În cazul acidului nitroacetic, anionul ce ia naștere prin decarboxilare este identic cu anionul normal al nitrometanului, care, după cum se știe, este o specie stabilă (v. p. 542):



Un anion similar, dar nestabil, intervine ca intermediar în decarboxilarea acidului malonic:

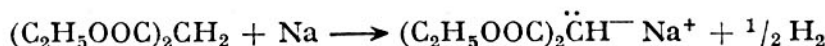


Prin măsurători cinetice, la decarboxilarea acidului nitroacetic (K. Pedersen, 1934) și a acidului dibrommalonic, $HOOC—CBr_2—COOH$ (J. Muus, 1935), s-a dovedit că viteza de reacție este proporțională cu concentrația ionului de carboxilat, care este deci reactantul propriu-zis. Viteza de reacție nu variază dacă este de față brom. În prezența acestui reactiv, produșii de reacție sînt însă $O_2N—CH_2Br$, respectiv $HOOC—CBr_3$. Acești compuși provin din combinarea rapidă a carbanionilor intermediari cu bromul (v. p. 197). Etapa lentă, determinantă de viteză, este deci formarea carbanionului din ionul de carboxilat.

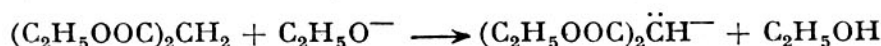
Reacțiile de decarboxilare ale acizilor liberi au un mecanism puțin diferit de cel arătat mai sus. În aceste reacții joacă un rol și unii intermediari ciclici (chelatici), după cum se va arăta în alt loc (vol. II, „Acizii β-cetonici").

Carboxilii au o influență reactivantă asupra atomilor de hidrogen ai grupei CH_2. Această reactivitate se poate constata, în special, la esterii acidului malonic și se folosește în numeroase sinteze.

Malonatul de etil, $C_2H_5OOC—CH_2—COOC_2H_5$, sau „*esterul malonic*", este un lichid incolor, neutru, cu p.f. 198,5° și miros plăcut. Atomii de hidrogen ai grupei CH_2 au o reactivitate deosebită. Prin tratare cu sodiu metalic sau cu alcoxid de sodiu, unul dintre atomii de hidrogen ai grupei metilen se înlocuiește prin sodiu, obținîndu-se *esterul malonic sodat*:



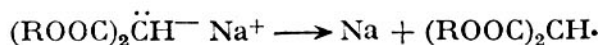
$$(C_2H_5OOC)_2CH_2 + Na \longrightarrow (C_2H_5OOC)_2\ddot{C}H^- Na^+ + {}^1/_2 H_2$$



$$(C_2H_5OOC)_2CH_2 + C_2H_5O^- \longrightarrow (C_2H_5OOC)_2\ddot{C}H^- + C_2H_5OH$$

Esterul malonic sodat se precipită, în parte, sub forma unei mase brînzoase, cînd se toarnă ester malonic în alcool absolut în care, în prealabil, s-a dizolvat cantitatea necesară de sodiu. Suspensia aceasta se întrebuințează direct pentru sinteze. Esterul malonic sodat se poate obține însă și suspendat în dizolvanți fără hidroxil (benzen, eter). Se tratează, în acest caz, soluția esterului malonic în acești dizolvanți, cu sodiu metalic pulverizat.

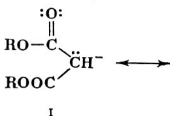
S-a discutat mult, în literatura mai veche, dacă atomul de sodiu din esterul malonic sodat este legat de atomul de carbon al grupei metilenice, sau de unul din atomii de oxigen. În realitate, sodiul este unit printr-o electrovalență, ceea ce s-a stabilit prin electroliza esterului malonic sodat, în soluție alcoolică: anionul se transformă, la anod, în esterul acidului etan-tetracarboxilic, prin intermediul unui radical liber (R, în formulele următoare, înseamnă C_2H_5):



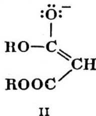
$$(ROOC)_2\ddot{C}H^- Na^+ \longrightarrow Na + (ROOC)_2CH\cdot$$

$$2\,(ROOC)_2CH\cdot \longrightarrow (ROOC)_2CH—CH(COOR)_2$$

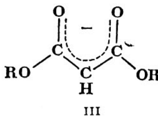
În ce privește structura anionului esterului malonic sodat, este evident că nici formula I cu o pereche de electroni imobilizată în întregime la carbon, în vecinătatea unei duble legături C=O, nici formula II care ar lua naștere din I, printr-o deplasare de electroni totală, nu reprezintă repartiția reală a electronilor, ci aceasta este intermediară între I și II. Mai probabilă este o repartiție uniformă a electronilor, într-un sistem de cinci atomi, ca aceea reprezentată în formula III.



I



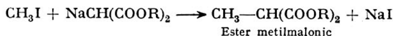
II

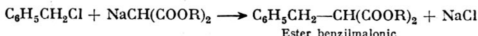


III

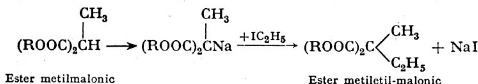
În majoritatea reacțiilor sale, esterul malonic sodat se comportă ca și cum ar avea formula I. Aceasta înseamnă că, în momentul reacției, printr-un efect dinamic de conjugare (p.53), datorit influenței celui de-al doilea reactant, electronii se deplasează de la starea normală III la starea reprezentată prin I.

Reacţii. 1. Esterul malonic sodat reacţionează uşor cu combinaţiile halogenate reactive şi dă derivaţi ai esterului malonic, substituiţi la carbon:

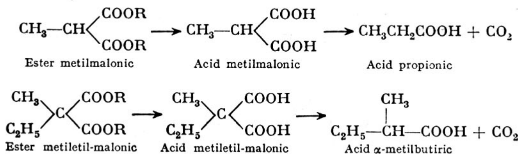




Esterii noi obţinuţi astfel mai conţin încă un atom de hidrogen care poate fi înlocuit cu sodiu şi apoi cu grupe alchil. Se obţin esteri ai acizilor malonici dialchilaţi, de ex.:

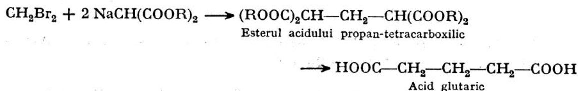


Prin saponificarea acestor esteri se formează acizii malonici corespunzători. Aceştia se decarboxilează, la încălzire, întocmai ca acidul malonic:



Prin asemenea reacţii se pot sintetiza cei mai feluriţi acizi monocarboxilici, cu catenă dreaptă sau ramificată.

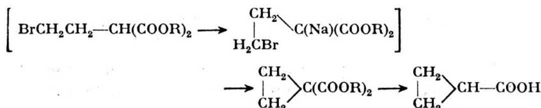
2. Cu compuşii dihalogenaţi, esterul malonic poate reacţiona în două moduri, după proporţiile întrebuinţate: cu un mol de compus dihalogenat, la doi moli de ester malonic sodat, se obţin esteri care prin saponificare şi decarboxilare trec în acizi dicarboxilici:



Reacţia aceasta se poate extinde la sinteza tuturor acizilor dicarboxilici cu catenă normală şi este limitată, în ce priveşte realizarea practică, numai de posibilităţile de a obţine compuşii halogenaţi necesari. Cu dibrometan se formează *acidul adipic*, cu 1,3-dibrompropan, *acidul pimelic* etc.

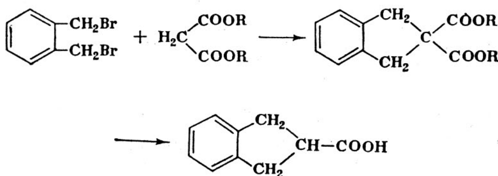
Tratînd cîte un mol de ester malonic şi de compus dihalogenat, cu doi moli de alcoxid de sodiu, se obţin acizi ai cicloalcanilor (Perkin jr.). Inter-

mediar se formează un produs de reacție halogenat, neizolabil, care se ciclizează. Din 1,2-dibrometan și ester malonic se obține *acidul ciclopropan-carboxilic*:



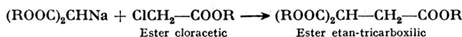
Calea aceasta este mult întrebuințată pentru obținerea acizilor cicloalcanilor, cu cicluri de trei pînă la șase atomi de carbon (v. p. 231).

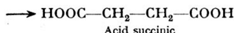
Pornindu-se de la compuși halogenați aromatici, cu halogen reactiv în catena laterală, se pot obține în mod asemănător acizi ciclici aromatici. Din dibrom-*o*-xilen, preparat prin bromurarea directă a xilenului (în condiții homolitice), se obțin acizi ai hidrindenului (p. 370):



Acid 2-hidrinden-carboxilic

3. Acizi dicarboxilici se pot obține și prin condensarea esterului malonic sodat, cu esterii acizilor halogenați:



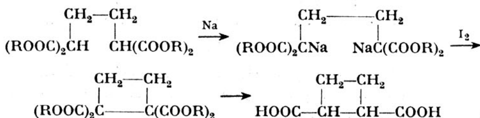


4. Prin acțiunea iodului asupra esterului malonic sodat se formează esterul acidului etan-tetracarboxilic:

Saponificarea acestuia duce la acidul tetracarboxilic respectiv, care trece, la încălzire, în *acid succinic*.

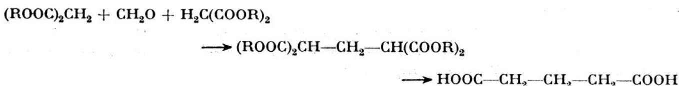
Reacția se poate aplica și intramolecular, la esterii tetracarboxilici preparați în modul arătat mai sus, obținîndu-se acizi ciclici. De ex., prin transformarea esterului butan-tetracarboxilic (preparat din ester malonic și dibrometan) în combinația disodată și prin tratarea acesteia cu iod, se formează un

ester tetracarboxilic al ciclobutanului, care prin saponificare și decarboxilare dă acidul 1,2-ciclobutan-dicarboxilic (amestec de izomeri *cis* și *trans*):



Prin reacții similare se pot obține și acizii dicarboxilici cu carboxilii în poziția 1,2, ai ciclopropanului, ciclopentanului și ciclohexanului.

5. Reactivitatea grupei CH_2, a esterului malonic, se manifestă și în condensări cu derivați carbonilici. Aldehidele reacționează după schema crotonică (v. p. 677) sau trimoleculară (cea din urmă în special la aldehidele alifatice, mai reactive). Din ester malonic și formaldehidă se obține astfel esterul acidului propan-tetracarboxilic care, după saponificare și decarboxilare, trece în *acid glutaric*:



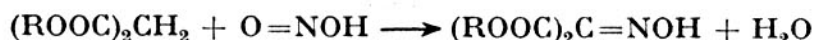
$$(ROOC)_2CH_2 + CH_2O + H_2C(COOR)_2 \longrightarrow (ROOC)_2CH{-}CH_2{-}CH(COOR)_2 \longrightarrow HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$$

Drept catalizatori, în condensările de acest fel, se întrebuințează amine secundare, cum este piperidina.

6. Prin condensarea esterului malonic, cu ester ortoformic, în prezența anhidridei acetice, se obține *ester etoximetilen-malonic*:

$$CH(OC_2H_5)_3 + H_2C(COOR)_2 \longrightarrow C_2H_5OCH{=}C(COOR)_2 + 2\,C_2H_5OH$$

7. Cu acidul azotos, esterul malonic se condensează ușor dînd esterul izonitrozomalonic:



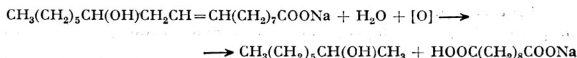
$$(ROOC)_2CH_2 + O{=}NOH \longrightarrow (ROOC)_2C{=}NOH + H_2O$$

Acizi dicarboxilici și policarboxilici alifatici superiori. Metodele generale de preparare au fost descrise mai sus (p. 754), de asemenea importantele reacții de ciclizare ale acestor acizi, ducînd la anhidride sau la cetone ciclice (p. 758).

Acidul succinic, $HOOC{-}CH_2CH_2{-}COOH$, apare în cantități mici în organismele vii, unde joacă un rol fiziologic important (v. vol. II). Se găsește în chihlimbar *(succinum)* și în unii ligniți. În afară de reacțiile de formare menționate în paginile precedente, se poate obține ușor prin hidrogenarea acidului maleic (p. 784). Se topește la 185° și fierbe la 235°, descompunîndu-se în anhidridă succinică și apă. Anhidrida se formează ușor prin încălzirea acidului cu clorură de acetil. Despre reacțiile de condensare ale acidului succinic și ale esterilor săi, cu aldehide și cetone, v. p. 686; despre reacțiile anhidridei, v. p. 792.

Acidul adipic, $HOOC(CH_2)_4COOH$, formează cristale frumoase (v. forma cristalină, p. 757), greu solubile în apă și eter, dar ușor solubile în alcool. Se obține industrial prin oxidarea ciclohexanonei (de obicei amestecată cu ciclohexanol), cel mai bine cu acid azotic. Acidul adipic servește la fabricarea fibrei sintetice nylon. Unii esteri ai acidului adipic sînt buni plastifianți.

Acidul sebacic, $HOOC(CH_2)_8COOH$ (v. constantele p. 756), se obține, alături de 2-octanol, prin descompunerea termică a ricinoleatului de sodiu (din ulei de ricin și hidroxid de sodiu):

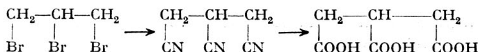


$$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COONa + H_2O + [O] \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3 + HOOC(CH_2)_8COONa$$

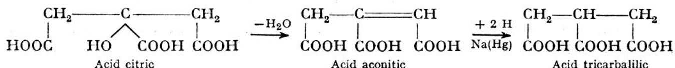
Unii esteri ai acidului sebacic sînt plastifianți prețioși, utilizați în industria maselor plastice.

Acizi policarboxilici se cunosc în număr mare, dar puțini au o însemnătate generală. S-au obținut, prin sinteză, acizi conținînd pînă la 14 grupe carboxil în moleculă.

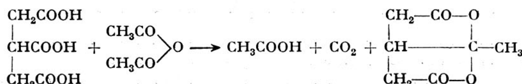
Printre acizii alifatici tricarboxilici vom menționa *acidul tricarbalilic* (p.t. 166°), care a fost identificat în multe vegetale și se obține prin sinteză, pornindu-se de la 1,2,3-tribrompropan:



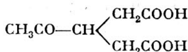
O altă sinteză pornește de la un acid nesaturat, *acidul aconitic*, care se obține ușor prin deshidratarea acidului citric (v. vol. II):



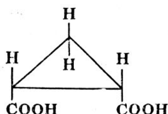
Prin încălzire cu anhidridă acetică, acidul tricarbalilic dă, printr-o curioasă reacție de anhidrizare și decarboxilare, o dilactonă (R. Fittig):



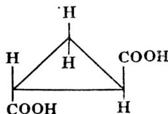
Acest compus trece, prin hidroliză, într-un acid γ-cetonic, acidul β-acetilglutaric:



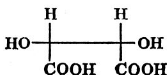
Acizi dicarboxilici din seria cicloalcanilor. Doi substituenți, într-o moleculă cicloalcanică, se pot afla fie în poziția *cis*, fie în poziția *trans*, în raport cu planul ciclului (v. p. 44). Ca exemplu menționăm cei doi *acizi* 1,2-*ciclopropan-dicarboxilici* stereoizomeri:



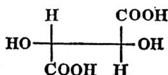
cis, p. t. 139°



trans, p. t. 175°



Acid *mezo*-tartric

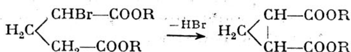


Acid (+) sau (—)-tartric

Se va observa că acidul *cis*-ciclopropan-dicarboxilic corespunde, în ce privește așezarea substituenților, acidului *mezo*-tartric, inactiv, în timp ce acidul *trans*-ciclopropan-dicarboxilic are aceeași configurație ca acizii (+) și (—)-tartrici (p. 32) și este, prin urmare, un racemic.

În conformitate cu această prevedere a teoriei stereochimice, unul dintre acizii ciclopropan-dicarboxilici (cel cu p.t. 175°) poate fi scindat, prin intermediul sării sale de chinină (v. vol. II), într-un izomer dextrogir și unul levogir (p.t. 175°; $[\alpha]_D^{27} \pm 84°$). Acest acid are deci configurația *trans*; izomerul cu p.t. 139° nu este scindabil în enantiomeri și are deci configurația *cis*. Acidul *cis*-ciclopropan-dicarboxilic poate da naștere unei anhidride interne, spre deosebire de izomerul *trans*, în care carboxilii sînt prea depărtați în spațiu. Acidul *trans*-ciclopropan-dicarboxilic se transformă însă în anhidrida izomerului *cis* (cu descompunere parțială), cînd este încălzit la 300°.

Acidul *cis*-1,2-ciclopropan-dicarboxilic (p. t. 139°) se obține (sub formă de anhidridă) prin decarboxilarea acidului ciclopropan-1,1,2,2-tetracarboxilic (preparat, la rîndul său, din esterul acidului propan-tetracarboxilic sodat, tratat cu iod; metodă analoagă cu cea de la p.764). Acidul *trans*-ciclopropan-dicarboxilic (p. t. 175°) se formează pe calea descrisă înainte (p. 616) sau din esterul acidului α-bromglutaric și hidroxid de potasiu alcoolic:



Acizi ciclohexan-dicarboxilici. Acizii 1,2, 1,3 și 1,4-ciclohexan-dicarboxilici se obțin cel mai ușor prin hidrogenarea catalitică (nichel Raney; 175°/100 at) urmată de hidroliză, a esterilor metilici ai acizilor ftalic, izoftalic, respectiv tereftalic. Se obțin astfel amestecuri de izomeri *cis*-*trans*, care pot fi separați pe bază de solubilitate (așa de ex. acidul *cis*-1,4-ciclohexan-dicarboxilic este solubil în cloroform, în timp ce izomerul său *trans* este insolubil).

Izomerii *trans* sînt formele stabile; izomerii *cis* se transpun în izomerii *trans* corespunzători, prin încălzire cu HCl conc. la fierbere sau la 180° și prin alte mijloace similare. Pe de altă parte, cei trei acizi ciclohexan-dicarboxilici și anume atît izomerii *cis* cît și *trans* dau naștere, prin tratare cu anhidridă acetică sau cu clorură de acetil, *anhidridelor izomerilor cis*. Din aceste anhidride se pot pune în libertate acizii *cis*, prin hidroliză cu apă. Există deci posibilitatea de a obține fie formele *cis*, fie formele *trans*.

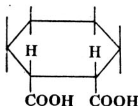
Cele trei perechi de izomeri *cis-trans* și anhidridele formelor *cis* au următoarele puncte de topire:

	p.t. al acidului *cis*	p.t. al anhidridei	p.t. al acidului *trans*
Acid 1,2-ciclohexan-dicarboxilic	192°	32°	229° (racemic)
Acid 1,3-ciclohexan-dicarboxilic	167°	187°	150° (racemic)
Acid 1,4-ciclohexan-dicarboxilic	171°	cca. 160°	309°

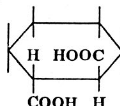
Remarcabil este faptul că acidul *trans*-1,2-ciclohexan-dicarboxilic poate forma (în afară de anhidrida *cis* ce ia naștere printr-o transpoziție) o anhidridă normală *trans* (p.t. 145°), posibilă datorită conformației neplane a celor două inele (situație similară ca la *cis-trans*-decalină). Anhidrida acidului *trans* este însă o formă labilă; încălzită cîtva timp la temperatura de topire, ea se transformă în anhidrida acidului *cis*.

Acizii *cis* și *trans*-1,4-ciclohexan-dicarboxilici se transformă în anhidride macromoleculare filiforme (v. p. 759), cînd sînt tratați cu clorură de acetil. Încălzite în vid, ambele aceste anhidride se depolimerizează, dînd anhidrida monomeră a izomerului *cis*.

Acidul *cis*-1,2-ciclohexan-dicarboxilic este o formă *mezo*, nescindabilă, iar izomerul respectiv *trans* este o formă racemică (izomerii optic activi (+) și (—) ai acidului *trans*-1,2-ciclohexan-dicarboxilic au p.t. 179—183° și $[\alpha]_D = \pm 18{,}5°$).



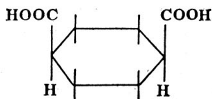
Acid *cis*-1,2-ciclohexan-dicarboxilic



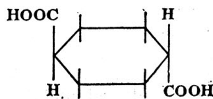
Acid *trans*-1,2-ciclohexan-dicarboxilic

La fel, acidul *cis*-1,3-ciclohexan-dicarboxilic este nescindabil, iar acidul corespunzător *trans* este scindabil (izomerii (+) și (—) au p.t. 134° și $[\alpha]_D \pm 23°$).

La acizii 1,4-ciclohexan-dicarboxilici, nici unul din izomeri nu este scindabil în enantiomeri, deoarece ambii izomeri posedă plan de simetrie, respectiv nu posedă atomi de carbon asimetrici.



cis, p.t. 171°



trans, p.t. 309°

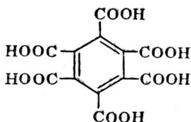
Numai izomerii *cis*-1,2 şi *cis*-1,3-disubstituiţi *cu doi substituenţi identici* (cum sînt acizii *cis*-1,2 şi *cis*-1,3-ciclohexan-dicarboxilici, discutaţi mai sus) sînt forme *mezo*, nescindabile (analoage acidului *mezo*-tartric). Orice modificare structurală, prin care cei doi atomi asimetrici devin neidentici, face posibilă apariţia de izomeri optici (+), (—) şi ale acestor forme *cis*. Aşa de ex., monoanilidele acizilor *cis*-1,2 şi *cis*-1,3-ciclohexan-dicarboxilici sînt scindabile în enantiomeri.

Acizi di- şi policarboxilici aromatici. *Acidul ftalic, acid benzen-o-dicarboxilic*, $C_6H_4(COOH)_2$. Numele vine de la naftalină, din care acest acid a fost obţinut întîia oară de Laurent, 1838. Oxidarea naftalinei se poate efectua cu dicromat şi acid sulfuric, cu acid cromic în acid acetic sau cu permanganat. Un procedeu industrial, introdus în 1900 şi aplicat cîtva timp, se baza pe oxidarea naftalinei cu acid sulfuric fumans, în prezenţa sulfatului mercuric. Procedeul actual constă în oxidarea naftalinei în fază de vapori, cu aer, la presiunea obişnuită, peste un catalizator de pentoxid de vanadiu, la 400—450°. Cantităţile de naftalină produse de cocserii nefiind suficiente pentru a acoperi cererile mari de acid ftalic ale industriei, se mai utilizează ca materie primă, în procedeul oxidării cu V_2O_5, *o*-xilen izolat din gudroanele cărbunilor de pămînt, din petrol sau obţinut din fracţiuni de petrol C_8, prin dehidrogenare aromatizantă (p. 328). Prin acest procedeu se obţine direct anhidridă ftalică, care este punctul de plecare al tuturor derivaţilor acidului ftalic (despre anhidrida ftalică şi utilizările ei v. p.792).

Acidul ftalic formează cristale albe, care se topesc, cînd sînt încălzite repede, în tubuşor închis, la cca. 208°. Punctul de topire nu este net, fiindcă formarea anhidridei, cu eliminare de apă, începe înainte de topire.

Acidul izoftalic, acid benzen-m-dicarboxilic, se obţine din *m*-xilen prin oxidare cu oxidanţi (oxidarea cu aer, peste V_2O_5, duce la anhidridă maleică, întocmai ca la benzen, v. p. 783).

Acidul tereftalic, acid benzen-p-dicarboxilic, se obţine din *p*-xilen prin oxidare cu aer, în fază lichidă, în prezenţă de naftenat de cobalt (p. 753). Din soluţia sării de sodiu, acidul tereftalic precipită la rece, amorf, iar la cald, sub formă de ace cristaline. În apă şi în dizolvanţi organici este extrem de greu solubil. Prin încălzire sublimă pe la 300°. Esterul dimetilic, cristalizat, se topeşte, de asemenea, la temperatură înaltă, la 140°. Acidul tereftalic este una din materiile prime ale fibrei sintetice terilen.

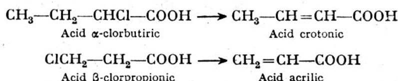


Acidul benzen-hexacarboxilic, acidul melitic, este interesant prin faptul că se formează, prin oxidare cu acid azotic şi cu alţi oxidanţi puternici, din diverse specii de carbon negru: grafit, cărbune de lemn, cărbuni fosili, funingine, cel mai bine din cărbune activ, a cărui structură poroasă uşurează pătrunderea reactivului. Această reacţie de oxidare constituie o inte-

resantă confirmare chimică a existenței inelelor benzenice în cristalele de grafit, existență recunoscută prin metodele fizice (p. 83). Acidul melitic (p. t. 288°) se dizolvă ușor în apă. Prin distilare cu calce sodată suferă decarboxilare completă, dînd benzen.

3. ACIZI NESATURAȚI

Metode de preparare. 1. *Metode de eliminare.* Se obțin acizi nesaturați prin eliminare de hidracid din acizii halogenați, sub acțiunea unor baze, cum sînt hidroxidul de potasiu în soluție alcoolică, dimetilanilina sau chinolina:



$$CH_3—CH_2—CHCl—COOH \longrightarrow CH_3—CH{=}CH—COOH$$

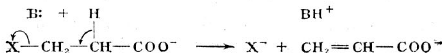
Acid α-clorbutiric — Acid crotonic

$$ClCH_2—CH_2—COOH \longrightarrow CH_2{=}CH—COOH$$

Acid β-clorpropionic — Acid acrilic

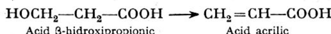
Reacția decurge deosebit de ușor cînd halogenul se află în poziția β față de carboxil.

Aceasta se explică prin faptul că în reacția de eliminare a hidracizilor, baza extrage un proton (v. p. 194). Protonul cel mai acid din moleculă se află în poziția α, fiind activat atît de atomul de halogen, cît și de grupa carboxil (ambii atrăgători de electroni):



$$B: + X—CH_2—CH(H)—COO^- \longrightarrow BH^+ + X^- + CH_2{=}CH—COO^-$$

În mod asemănător se obțin acizi nesaturați prin eliminarea de apă din hidroxi-acizi, sub influența catalizatorilor acizi. Ușurința cu care se elimină apă din β-hidroxi-acizi amintește reacția analoagă a aldolilor (p. 684):



$$HOCH_2—CH_2—COOH \longrightarrow CH_2{=}CH—COOH$$

Acid β-hidroxipropionic — Acid acrilic

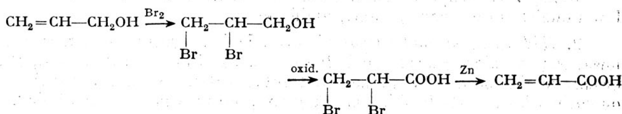
2. *Metode oxidative.* Se pot obține acizi nesaturați din aldehide nesaturate, prin oxidare. Reacția trebuie însă astfel condusă, încît să nu atace decît grupa carbonil, lăsînd dubla legătură neatinsă. Am văzut mai înainte (p. 726) că numai oxidul de argint are această proprietate.

O altă cale pentru a trece de la aldehide nesaturate la acizi nesaturați constă în protejarea dublei legături C=C, prin adiția unui reactiv care, după ce s-a îndeplinit oxidarea, se elimină. Astfel, prin adiția acidului clorhidric la acroleină se obține aldehida β-clorpropionică, a cărei oxidare cu acid azotic duce la acidul β-clorpropionic. Din acesta se elimină apoi acid clorhidric, în modul arătat mai sus:

$$CH_2{=}CH—CHO \xrightarrow{+HCl} ClCH_2CH_2CHO \xrightarrow{oxid.} ClCH_2CH_2COOH$$

În mod asemănător se poate porni și de la un alcool nesaturat, de ex. de la alcoolul alilic. Dubla legătură se poate proteja prin adiție de halogen;

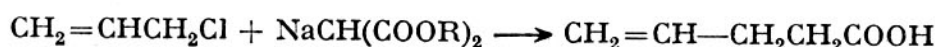
în acest caz eliminarea halogenului se realizează cu zinc şi acid acetic sau zinc şi alcool:



3. *Metode de condensare.* O metodă cu numeroase aplicaţii, prin care nu se pot obţine însă decît acizi α,β-nesaturaţi, este condensarea aldehidelor sau cetonelor cu acizi sau cu unii derivaţi funcţionali ai lor. Prin condensarea aldehidelor aromatice cu anhidridele acizilor alifatici se obţin derivaţi ai acidului cinamic (reacţia Perkin); prin condensarea aldehidelor sau cetonelor alifatice, cu acid malonic, în prezenţa aminelor secundare şi terţiare, se formează acizi alifatici α,β-nesaturaţi (reacţia Knoevenagel) (v. p. 686):

În mod similar se obţin acizi polienici din aldehide nesaturate. Aşa de ex. din crotonaldehidă se formează *acidul sorbic*:

4. Pornind de la compuşi halogenaţi nesaturaţi (alţii decît halogenurile de vinil), se pot obţine acizi nesaturaţi, fie pe calea nitrilului, fie prin compus organo-magnezian şi carboxilare, fie prin condensare cu ester malonic:



5. Se pot obţine acizi nesaturaţi prin hidrogenarea parţială a acizilor acetilenici (p. 781).

Proprietăţi fizice. Acizii nesaturaţi sînt, în general, acizi mai tari decît cei saturaţi. Influenţa dublei legături este cu atît mai mare, cu cît este mai apropiată, în catenă, de carboxil, după cum se vede din următoarele constante de aciditate (comparaţi cu tabela, p. 747):

	$K_a \cdot 10^5$		$K_a \cdot 10^5$
$CH_2{=}CHCOOH$	5,56	$CH_3CH{=}CHCOOH$ (*trans*)	2,04
$CH_2{=}CHCH_2COOH$	4,62	$(CH_3)(H)C{=}C(COOH)(CH_3)$	5,01
$CH_2{=}CHCH_2CH_2COOH$	2,11		
$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2COOH$	1,90	$(H)(CH_3)C{=}C(COOH)(CH_3)$	0,96

Mulți dintre acizii nesaturați apar în forme izomere geometrice, *cis-trans*.

Reacții. 1. Grupa carboxil formează, în mod normal, săruri și derivați funcționali: cloruri acide, esteri, amide etc.

2. *Hidrogenarea dublei legături* C=C. Dubla legătură alchenică din acizii nesaturați se hidrogenează cu hidrogen, în cataliză heterogenă (Ni, Pt, Pd), oricare ar fi poziția ei în catenă. Cînd dubla legătură se află în poziția α,β față de carboxil, ea poate fi hidrogenată și cu „hidrogen în stare născîndă", de ex. prin tratarea sării de sodiu a acidului în soluție apoasă, cu amalgam de sodiu:

$$\underset{\text{Acid cinamic}}{C_6H_5-CH=CH-COOH} \xrightarrow[+2H^+]{+2e} \underset{\text{Acid hidrocinamic}}{C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH}$$

După cum se vede, carboxilul activează considerabil dubla legătură adiacentă, pentru adiția de electroni. După teoria lui Thiele (modernizată), reactivitatea deosebită a acizilor α,β-nesaturați, față de electronii cedați de metale, s-ar datori unei adiții a acestora în poziția 1,4 a sistemului conjugat:

$$R-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}(OH)=\overset{1}{O} \xrightarrow{+2e} \left[R-\ddot{C}H-CH=C(OH)-\ddot{\underset{..}{O}}: \right.$$

$$\left. \xrightarrow{+2H^+} R-CH_2-CH=C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right] \longrightarrow R-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}{=}O\\OH\end{matrix}$$

Dovezi experimentale exacte, pentru structura intermediarilor formulați mai sus, lipsesc însă.

a. Prin hidrogenarea acidului sorbic, cu amalgam de sodiu, se obține un amestec de doi dihidro-derivați, unul provenit dintr-o adiție 1,4, celălalt dintr-o adiție 1,6, în sensul teoriei lui Thiele:

$$\underset{\text{Acid sorbic}}{CH_3CH=CH-CH=CHCOOH} \xrightarrow[+2H^+]{+2e} CH_3CH=CHCH_2CH_2COOH +$$

$$+ CH_3CH_2CH=CHCH_2COOH$$

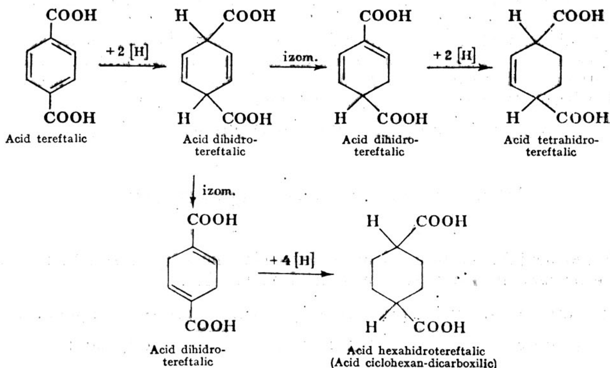
b. Acidul muconic dă, prin hidrogenare cu amalgam de sodiu, *acidul dihidromuconic*, care fiind un acid β,γ-nesaturat nu se poate hidrogena mai departe prin această metodă. Prin fierberea acidului dihidromuconic cu hidroxid de sodiu conc. se produce o deplasare a dublei legături (v. mai departe), iar noul acid dihidromuconic obținut poate fi hidrogenat cu amalgam de sodiu, pînă la acidul saturat corespunzător, acidul adipic:

$$\underset{\text{Acid muconic}}{HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH} \xrightarrow[+2H^+]{+2e} HOOC-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$$

$$\xrightarrow{\text{izom.}} HOOC-CH_2CH_2-CH=CH-COOH \xrightarrow[+2H^+]{+2e} HOOC-CH_2CH_2CH_2CH_2-COOH$$

c. Este interesant că grupa carboxil poate influența, printr-un efect asemănător de conjugare, și legăturile aromatice, făcîndu-le apte de a se hidrogena cu amalgam de sodiu sau cu sodiu și alcool. Vom menționa hidrogenarea *acidului tereftalic* (Baeyer, 1872), o lucrare care a

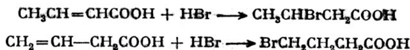
adus, la timpul ei, o contribuţie importantă la stabilirea structurii benzenului. Primul produs izolabil este aici *acidul dihidrotereftalic*, care nu poate fi hidrogenat mai departe fiindcă ambele legături duble se află în poziţia β,γ faţă de carboxili. Prin încălzirea acestui acid cu apă, una din legăturile duble migrează în α,β. Prin tratament mai energic, cu hidroxid de sodiu, se izomerizează, în acelaşi mod, ambele legături duble. Acizii noi rezultaţi, fiind acizi α,β-nesaturaţi, se pot hidrogena mai departe cu amalgam de sodiu:



Acid tereftalic — Acid dihidro-tereftalic — Acid dihidro-tereftalic — Acid tetrahidro-tereftalic

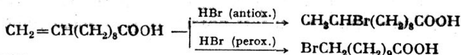
Acid dihidro-tereftalic — Acid hexahidrotereftalic (Acid ciclohexan-dicarboxilic)

3. *Adiţii de reactanţi electrofili.* Halogenii se adiţionează normal la dubla legătură C=C. Prin adiţia hidracizilor, la acizii α,β-nesaturaţi, se obţin acizi β-halogenaţi, iar la acizii β,γ-nesaturaţi se obţin, de obicei, acizi γ-halogenaţi:



$$CH_3CH{=}CHCOOH + HBr \longrightarrow CH_3CHBrCH_2COOH$$
$$CH_2{=}CH{-}CH_2COOH + HBr \longrightarrow BrCH_2CH_2CH_2COOH$$

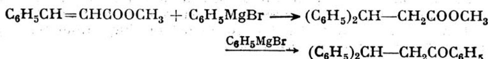
Această orientare a adiţiei (contrară regulii lui Markovnikov) se datoreşte efectului inductiv, atrăgător de electroni, exercitat de carboxil asupra dublei legături (v. o comportare similară la aldehidele şi cetonele nesaturate, p. 726). Efectul acesta dispare cînd dubla legătură C=C este mai depărtată în catenă de grupa carboxil. Astfel, acidul undecilenic (p. 709) adiţionează acidul bromhidric la un atom de carbon secundar, ca orice alchenă cu dublă legătură marginală. În „condiţii peroxidice" (p. 424) acidul undecilenic adiţionează însă bromul la marginea catenei:



$$CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH \begin{cases} \xrightarrow{HBr\ (antiox.)} CH_3CHBr(CH_2)_8COOH \\ \xrightarrow{HBr\ (perox.)} BrCH_2(CH_2)_9COOH \end{cases}$$

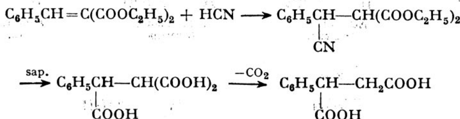
4. *Adiţii de reactanţi nucleofili.* La acizii α,β-nesaturaţi şi la derivaţii lor funcţionali (esteri, nitrili) se adiţionează şi reactanţi nucleofili (adică reactivi ce se adiţionează în mod normal la grupa carbonil). Reacţiile de acest tip se datoresc efectului de conjugare exercitat de grupa carboxil asupra

dublei legături (v. și p. 727). Nu întotdeauna se poate prevedea mersul unei asemenea reacții. Vom cita aici cîteva exemple:

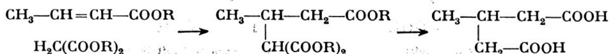


Același ester al acidului cinamic, tratat cu CH_3MgI, dă însă numai $C_6H_5CH{=}CHC(OH)(CH_3)_2$.

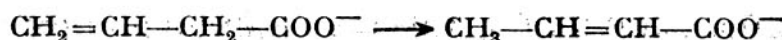
Esterul benzilidenmalonic (p. 686) adiționează acid cianhidric, sub influența catalitică a bazelor slabe, și dă un ester-nitril, care, prin saponificare, trece într-un acid tricarboxilic. Încălzit pînă la punctul de topire, acesta se decarboxilează, trecînd în *acidul fenilsuccinic*:



Esterii acidului crotonic și ai acidului cinamic adiționează, în mod similar, ester malonic sodat (reacție Michael, v. vol. II):

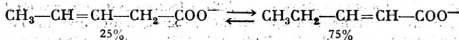


5. *Deplasarea dublei legături. a. Prin mecanism carbanionic.* Prin încălzirea acizilor β,γ-nesaturați cu o soluție de hidroxid alcalin, la 100°, se produce o deplasare a dublei legături în poziția α,β (R. Fittig, 1880; R. P. Linstead, 1927). Astfel, acidul vinilacetic trece în acid crotonic:

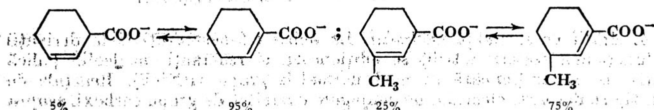


(La fel se izomerizează și acidul β-metil-vinilacetic.)

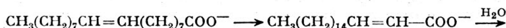
Reacția, în cazul de mai sus, este cantitativă și ireversibilă. La acidul β,γ-pentenoic se stabilește însă un echilibru (catalizator KOH de 25%):



Un substituent alchilic (CH_3) în poziția α favorizează izomerul α,β; un substituent alchilic în poziția γ deplasează, dimpotrivă, echilibrul spre izomerul β,γ. Echilibre similare au fost observate și la acizii ciclici:



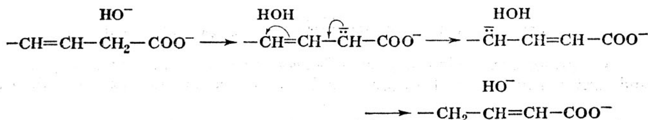
După cum se vede, există o tendinţă pronunţată de deplasare a dublei legături spre grupa carboxil. Cînd dubla legătură este mai depărtată de carboxil (γ,δ), simpla fierbere cu o soluţie de hidroxid alcalin este fără influenţă. În acest caz, topitura alcalină produce o deplasare a dublei legături, dar totodată şi o rupere a moleculei (prin decondensare crotonică, urmată de oxidare). Astfel, acidul oleic trece, prin topitură alcalină, în acid palmitic şi acid acetic (F. Varrentrapp, 1840):



$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COO^- \longrightarrow CH_3(CH_2)_{14}CH{=}CH{-}COO^- \xrightarrow{H_2O}$$

$$CH_3(CH_2)_{14}CHO + CH_3COO^- \xrightarrow{oxid.} CH_3(CH_2)_{14}COOH$$

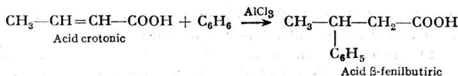
Mecanismul reacţiei de deplasare a dublei legături se bazează pe cedarea unui proton, acceptat de catalizatorul bazic. În carbanionul format se produce o deplasare electromeră, din cauza respingerii electrostatice dintre cele două sarcini negative:



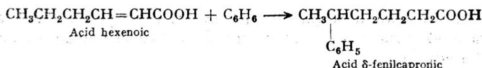
Din aceeaşi cauză, substituenţii alchilici (respingători de electroni) vor favoriza deplasarea de electroni, în sensul formulat mai sus, cînd se află în poziţia α, dar se vor opune unei asemenea migrări cînd sînt situaţi în poziţia γ. Faptele experimentale confirmă această prevedere a teoriei, după cum s-a arătat.

De multe ori se observă, în cursul încălzirii acizilor nesaturaţi cu hidroxizi alcalini, o adiţie de apă la dubla legătură, cu formare de hidroxi-acizi. Atît acizii α,β- cît şi acizii γ,δ-nesaturaţi dau β-hidroxi-acizi. Adiţia apei (mai exact a ionului hidroxil) la acizii α,β-nesaturaţi este adiţia unui reactant nucleofil, de tipul discutat mai sus; în cazul acizilor β,γ-nesaturaţi se produce întîi o izomerizare la acidul α,β şi apoi o adiţie de apă. Această reacţie de adiţie de apă nu are o legătură imediată cu mecanismul deplasării dublei legături, cum se credea înainte.

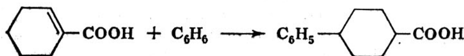
b. Deplasarea dublei legături prin mecanism carbocationic. Acizii nesaturaţi reacţionează cu benzenul, în prezenţa clorurii de aluminiu, întocmai ca alchenele simple (p. 331); se produce o adiţie a benzenului la dubla legătură:



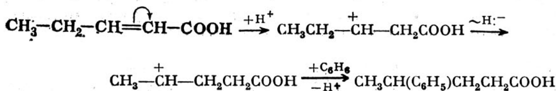
În cazul acizilor α,β-nesaturaţi cu o catenă mai lungă, grupa fenil nu se leagă de unul dintre atomii de carbon ai dublei legături, ci intră în poziţii mai depărtate de grupa carboxil (nu însă la grupa metil terminală) (Neniţescu şi I. Gavăt, 1935):



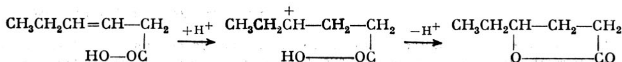
Acidul ciclohexen-carboxilic reacționează în mod asemănător; grupa fenil intră în poziția 4 față de carboxil, și nu în poziția 2, cum ar fi de așteptat:



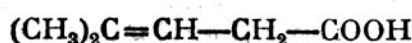
După cum se vede, în aceste reacții se produce formal o deplasare a dublei legături, *în sens opus* aceleia provocate de catalizatorii bazici. Mecanismul este următorul: prin fixarea unui proton, la dubla legătură, se formează un carbocation. În acesta are loc deplasarea unui ion de hidrură, $H:^-$, de tipul cunoscut (p. 469). Direcția acestei deplasări este determinată de efectul inductiv, atrăgător de electroni, al grupei COOH *neionizate*. În faza finală are loc o reacție Friedel-Crafts cu benzenul:



6. *Lactonizare.* Acizii β,γ- și γ,δ-nesaturați se transformă în γ-lactone cînd sînt tratați cu acid sulfuric de 50% la temperatura camerei, de ex.:



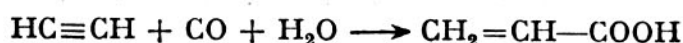
Acidul α,β-hexenoic poate fi și el transformat în aceeași lactonă, dar numai prin încălzire la 140°, cu acid sulfuric de 50%. Lactonizarea este precedată, în cazul acesta, de o izomerizare cationică, de tipul descris mai sus. Acidul β,γ-nesaturat, cu catenă ramificată:



se transformă în lactonă prin simplă încălzire, fără acid sulfuric (Fittig; Linstead). Carbocationul terțiar, ce apare ca intermediar în această reacție, fiind deosebit de stabil, nu mai este necesară intervenția catalitică a unui acid tare, ci este suficientă aciditatea carboxilului.

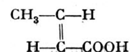
Reprezentanți mai importanți ai clasei. *Acidul acrilic*, $CH_2{=}CHCOOH$, p.f. 140°, p.t. 13°, este un lichid cu miros înțepător.

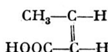
Metodele de preparare, indicate mai sus (p. 770), pornesc de la materii prime relativ greu accesibile. Metodele industriale se bazează pe hidroliza acrilonitrilului (v. p. 844), pe piroliza acidului lactic (cel mai bine ca acetat) sau pe reacția dintre acetilenă, oxid de carbon (nichel-carbonil) și apă (W. Reppe, 1945):



Acidul acrilic este miscibil cu apa în orice proporție. Atît acidul liber cît și derivații săi funcționali (esteri, nitril) se polimerizează extrem de ușor, după schema vinilică.

Acizi nesaturați din seria C_4. Dintre cei patru acizi izomeri ai acestei serii vom menționa întîi o pereche de izomeri geometrici:

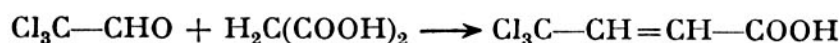

Acid crotonic *(trans)*


Acid izocrotonic *(cis)*

Acidul crotonic se prepară prin metodele arătate mai sus. Acidul izocrotonic se formează în unele sinteze, alături de acidul crotonic, și se poate obține din acesta, prin expunere la lumina ultravioletă.

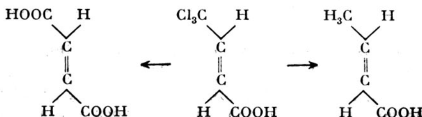
Acidul crotonic este cristalizat (p.t. 72°, p.f. 180°); *acidul izocrotonic* este lichid la temperatura obișnuită (p.t. 15°, p.f. 169°). Ambii dau, la hidrogenare, acid butiric, iar la oxidare, acid oxalic și acid acetic, prin ruperea dublei legături. Amîndoi acizii au deci formule de structură identice și se deosebesc numai prin configurația sterică. Acidul crotonic este forma stabilă; acidul izocrotonic se transformă în acid crotonic, prin încălzire la 100°.

Configurația acidului crotonic a fost stabilită pornindu-se de la acidul γ-triclor-crotonic, obținut prin condensarea cloralului cu acid malonic:



$$Cl_3C{-}CHO + H_2C(COOH)_2 \longrightarrow Cl_3C{-}CH{=}CH{-}COOH$$

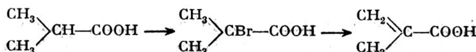
Prin reducerea acestui acid se înlocuiește clorul cu hidrogen și se obține acidul crotonic obișnuit; prin hidroliza lui se formează acidul fumaric (Auwers):



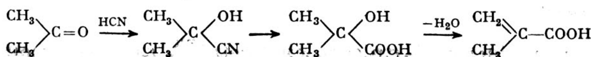
Urmează de aici că acidul crotonic obișnuit are aceeași configurație ca acidul fumaric, iar configurația acestui acid a fost stabilită prin metoda ciclizării (p. 43).

Acidul vinilacetic, $CH_2{=}CH{-}CH_2COOH$, p.t. —39°, p.f. 163°, se obține prin condensarea halogenurilor de alil cu cianură de sodiu și saponificarea nitrilului obținut. Acizii și bazele îl izomerizează ușor la acid crotonic.

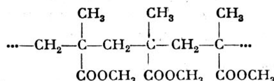
Acidul metacrilic (metilacrilic) se poate prepara pornindu-se de la acidul izobutiric prin bromurare și eliminare de acid bromhidric:



O altă metodă, care se aplică și în tehnică, pornește de la cianhidrina acetonei care, tratată cu acid sulfuric concentrat, se saponifică și totodată elimină și o moleculă de apă:

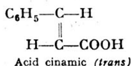


Acidul metacrilic este un lichid cu p.f. 160°. Ca și acidul acrilic, și mai ușor încă decît el, acidul metacrilic se polimerizează. Produsul de polimerizare al esterului metilic este o masă perfect transparentă, dură, ușor de lucrat, purtînd numele industrial de *sticlă organică (sticlă plexi)*. Polimerizarea are loc după schema vinilică (p. 265) și duce, prin urmare, la esteri polimetacrilici, cu macromolecule filiforme (cu greutatea moleculară cca. 1 000 000):

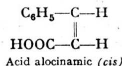


Procedeul industrial de polimerizare, întrebuințat în acest caz, este al polimerizării în bloc. Produsul are proprietăți termoplastice și o mare rezistență mecanică.

Acizi nesaturați aromatici. Acidul β-fenilacrilic există în forma a doi izomeri geometrici, *acidul cinamic* și *acidul alocinamic*:



Acid cinamic *(trans)*



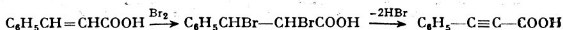
Acid alocinamic *(cis)*

Amîndoi se găsesc și în natură: acidul cinamic, liber, în uleiul de scorțișoară (v. p. 729) și esterificat, în multe rășini și balsamuri (storax, balsam de Peru și de Tolu). Acidul alocinamic, esterificat cu un alcaloid înrudit cu cocaina, se izolează din frunzele arbustului de coca sud-american.

Acidul cinamic se obține sintetic prin reacția Perkin; acidul alocinamic se formează prin acțiunea luminii ultraviolete asupra acidului cinamic și prin hidrogenarea acidului fenilpropiolic.

Acidul cinamic are p. t. 133°. Acidul alocinamic apare în trei forme cristaline polimorfe, cu p. t. 68° (acidul alocinamic Liebermann), 57° (acidul izocinamic Liebermann) și 38—46° (acidul izocinamic Erlenmeyer sen.). S-a crezut multă vreme că cei trei acizi alocinamici sînt reprezentanții unei izomerii de un tip nou. Mai tîrziu s-a recunoscut însă că deosebirile dintre cei trei acizi se manifestă numai în stare solidă, iar în stare topită și în soluție proprietățile fizice (absorbția luminii, conductibilitatea electrică etc.) sînt identice. Cei trei acizi alocinamici nu sînt deci izomeri, ci forme polimorfe cristaline ale aceleiași substanțe.

Prin hidrogenare cu amalgam de sodiu sau catalitic, atît acidul cinamic cît și acidul alocinamic trec în *acidul hidrocinamic* (acid β-fenilpropionic), $C_6H_5CH_2CH_2COOH$. Bromul se adiționează la dubla legătură și dă *acizii dibrom-hidrocinamici*, și anume cele două forme racemice diastereoizomere *treo* și *eritro* (v. p. 31). Dacă se elimină acid bromhidric din aceste substanțe, prin metoda generală (p. 284) se formează un acid cu triplă legătură, *acidul fenilpropiolic*:



$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \xrightarrow{Br_2} C_6H_5CHBr{-}CHBrCOOH \xrightarrow{-2HBr} C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}COOH$$

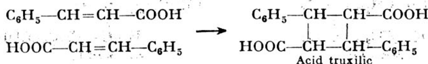
Din toate aceste reacții reiese că cei doi acizi, cinamic și alocinamic, sînt stereoizomeri. Dovada configurației a fost adusă (de Stoermer, 1912) pornind de la faptul că există doi acizi *o*-nitrocinamici: unul, stabil, cu p. t. 240°, obținut din *o*-nitrobenzaldehidă prin sinteză Perkin; altul, labil, cu p. t. 143°, și care se formează din cel dintîi sub influența luminii ultraviolete. Din acidul cu p. t. 240°, se obține, prin reducere, diazotare și fierbere, acidul cumaric, iar prin diazotare și reducere cu acid hipofosforos, acidul cinamic cu p. t. 133°; acest acid are deci configurația *trans*, întocmai ca acidul cumaric (acidul *trans-o*-hidroxicinamic). Din acidul nitrocinamic cu p. t. 143° se formează, prin aceleași transformări, *cumarina* (lactona acidului *cis-o*-hidroxicinamic care nu poate exista liber) și acidul cinamic cu p. t. 57°; acest acid are deci configurația *cis*:

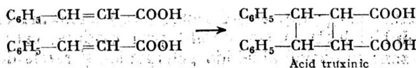
p.t. 240° → (N_2^+ Cl^-) → (H_2O) Acid cumaric; (H_3PO_2) Acid *trans*-cinamic p.t. 133°

↓ $h\nu$

p.t. 143° → (N_2^+ Cl^-) → (H_2O) Cumarină; (H_3PO_2) Acid *cis*-cinamic p.t. 57°

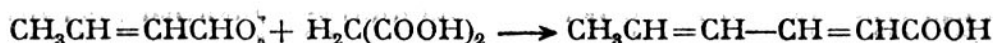
Sub acțiunea luminii, acidul cinamic suferă o ciclodimerizare (p. 234), ducînd la *acizii truxilici* sau *truxinici*:





Din forma cristalină polimorfă a acidului *trans*-cinamic (numită forma α) se formează unul dintre acizii truxilici stereoizomeri (acidul α-truxilic); din cealaltă formă cristalină (β) a aceluiași acid se formează stereoizomerul acidului truxinic numit acidul β-truxinic. Există cinci acizi truxilici și șase acizi truxinici (izomeri geometrici prin pozițiile diferite ale grupelor C_6H_5 și COOH față de inelul ciclobutanic), toți cunoscuți. Unii dintre acești izomeri sînt racemici scindabili în enantiomeri. Acidul α-truxilic și acidul β-truxinic au fost izolați și din frunzele de coca (*Erythroxylon coca*), unde se găsesc legați de alcaloizi însoțitori ai cocainei.

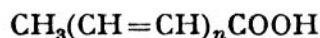
Acizi nesaturați cu mai multe legături duble în moleculă. Un reprezentant al acestei clase este *acidul sorbic*, din fructele scorușului de munte *(Sorbus aucuparia)*. Se prepară sintetic prin condensarea aldehidei crotonice cu acid malonic, în prezența piridinei:



$$CH_3CH{=}CHCHO + H_2C(COOH)_2 \longrightarrow CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CHCOOH$$

Acidul sorbic formează cristale cu p.t. 134°.

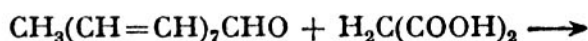
Prin aplicarea unei metode asemănătoare la aldehidele polienice descrise mai înainte (p. 679), au fost obținuți *acizi polienici* cu formula generală:



$$CH_3(CH{=}CH)_nCOOH$$

în care n are valori de la 3 pînă la 8. Acizii din această serie, cu n mai mare decît 4, sînt colorați, și anume galben ($n = 4$), galben închis ($n = 5$) pînă la roșu cărămiziu la termenii superiori.

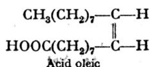
Pornind de la acești acizi polienici, s-au realizat interesante sinteze ale acizilor grași superiori. Astfel, hexadeca-heptaenalul, condensat cu ester malonic, dă un acid polienic cu 8 duble legături care, prin hidrogenare catalitică, trece în acid stearic:



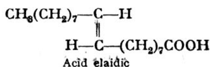
$$CH_3(CH{=}CH)_7CHO + H_2C(COOH)_2 \longrightarrow$$

$$CH_3(CH{=}CH)_7CH{=}CHCOOH \xrightarrow{8H_2} CH_3(CH_2)_{16}COOH$$

Acizi nesaturați superiori din grăsimi. Acidul 9-octadecenoic, $C_{18}H_{34}O_2$, este cunoscut sub forma a doi izomeri geometrici, *acidul oleic* și *acidul elaidic*. Acidul oleic este unul dintre cei mai importanți acizi conținuți în grăsimi, după cum se va arăta mai departe. Acidul elaidic nu se găsește în grăsimile naturale; se formează din acid oleic sub influența catalitică a unei mici cantități de acid azotos (care acționează prin hipoazotida, NO_2, cu caracter de radical liber, pe care o degajă). Acidul oleic este un lichid incolor și inodor, cînd este în stare pură, cu p.t. 13,3° și 16,2° (dimorf) și p.f. 223°/10 mm. Acidul elaidic este solid; p.t. 51°, p.f. 225°/10 mm.



Acid oleic



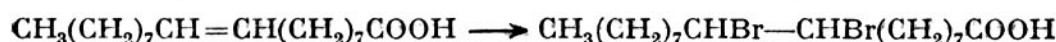
Acid elaidic

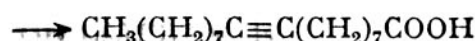
Prin hidrogenare catalitică, ambii izomeri se transformă în acid stearic, $C_{18}H_{36}O_2$. Locul dublei legături s-a stabilit prin oxidare, care se realizează cel mai bine cu ozon: se obține aldehida pelargonică și semialdehida acidului acelaic, care se pot transforma apoi, prin oxidare, în acidul pelargonic și acidul acelaic:

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_7CHO + OCH(CH_2)_7COOH$$

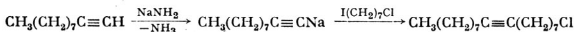
Legătura dublă se află deci între atomii 9 și 10. Prin adiție de brom, la acizii oleic și elaidic, se obțin doi *acizi dibromstearici* stereoizomeri. Prin

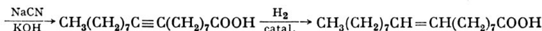
tratarea acestora cu hidroxid de potasiu, în soluție alcoolică, ei elimină acid bromhidric și se formează un acid cu triplă legătură, *acidul stearolic*:





O sinteză a acidului oleic a fost realizată pe calea următoare (F. M. Strong, 1950):





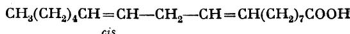
Caracteristic, în această sinteză și în altele similare, este utilizarea derivaților acetilenici, care, pe de o parte, se pretează deosebit de bine la reacții de lungire de catenă, pe de altă parte dau prin hidrogenare catalitică izomerii *cis* ai acizilor respectivi, adică formele care se găsesc, de obicei, în natură. (Introducerea dublei legături într-o catenă saturată, prin reacții de eliminare, duce la izomerii *trans*.) Pentru hidrogenarea parțială a unei triple legături, la legătură dublă (*cis*), se utilizează catalizatori cu activitate atenuată prin otrăvire parțială (p. 287).

Izomeri cu acidul oleic sînt următorii acizi, care apar însă în cantități mult mai mici în grăsimile naturale: *acidul cis-6-octadecenoic* sau *acidul petroselic* (p. t. 32°), din uleiul semințelor de pătrunjel și al altor umbelifere, și *acidul trans-11-octadecenoic* sau *acidul vaccenic* (p. t. 42,5°), izolat din diferite grăsimi vegetale și animale. Izomerul *cis* al acestui acid este factorul hemolitic din creierul de cal.

Acizii erucic și *brasidic*, $C_{22}H_{42}O_2$, sînt o pereche de izomeri geometrici, asemănători acizilor oleic și elaidic, cu p.t. 34° și 60°, și formula $CH_3(CH_2)_7$—CH=$CH(CH_2)_{11}COOH$. Numai acidul erucic se găsește în natură, în uleiul de rapiță și de muștar.

O deosebită importanță, din cauza marii lor răspîndiri în natură, în special în uleiurile sicative și semisicative, au următorii acizi din seria C_{18}, cu două, respectiv trei duble legături în moleculă (v. „Grăsimile“, p. 806).

Acidul 9,12-*octadeca-dienoic* sau *acidul linolic*, $C_{18}H_{32}O_2$, cu următoarea structură stabilită prin oxidare:



poate exista, datorită celor două duble legături din moleculă, în forma a patru izomeri geometrici. Acidul linolic din grăsimi (p.t. —5,0°) este izomerul *cis-cis*. Prin adiție de brom se obține o tetrabromură din care ia naștere, prin eliminarea bromului, un acid diferit de cel natural.

Acidul linolic a fost sintetizat pe mai multe căi, printre care se numără și cea schițată mai departe (H. M. Walborsky, 1951):

$$HC{\equiv}C(CH_2)_6C{\equiv}CH \xrightarrow{CH_3COSH} HC{\equiv}C(CH_2)_6CH{=}CH{-}SOCCH_3 \xrightarrow{\text{hidrol.}}$$

$$HC{\equiv}C(CH_2)_7CHO \xrightarrow[-H_2O]{HOCH_2CH_2OH} HC{\equiv}C(CH_2)_7CH\langle\begin{matrix}O{-}CH_2\\ |\\ O{-}CH_2\end{matrix}$$

$$CH_3(CH_2)_4C{\equiv}C{-}CH_2Br + BrMgC{\equiv}C(CH_2)_7CH\langle\begin{matrix}O{-}CH_2\\ |\\ O{-}CH_2\end{matrix} \xrightarrow{-MgBr_2}$$

$$CH_3(CH_2)_4C{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C(CH_2)_7CH\langle\begin{matrix}O{-}CH_2\\ |\\ O{-}CH_2\end{matrix} \xrightarrow[\text{oxid. cu } Ag_2O]{\text{hidrol.}}$$

$$CH_3(CH_2)_4C{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}C(CH_2)_7COOH \xrightarrow[\text{stereospecif.}]{\text{hidrog.}} \text{acid linolic}$$

Acidul 9,12,15-*octadeca-trienoic* sau *acidul linolenic*, $C_{18}H_{30}O_2$, cu următoarea structură stabilită prin ozonoliză:

$$CH_3CH_2\underset{cis}{CH{=}CH}{-}CH_2{-}\underset{cis}{CH{=}CH}{-}CH_2{-}\underset{cis}{CH{=}CH}(CH_2)_7COOH$$

se obține cel mai bine, dar în stare nu tocmai pură (p.t. —11°), prin cristalizarea din dizolvanți, la temperatură joasă, a acidului brut izolat din ulei de in, prin hidroliză. Prin hidrogenare dă acid stearic; se oxidează și se polimerizează ușor. Prin adiție de brom dă o hexabromură.

Acidul linolenic a fost obținut printr-o sinteză pornind de la compuși acetilenici și s-a dovedit că are configurația *cis-cis-cis* (S. S. Nigram, B. C. Weedon, 1956).

Acidul 9,11,13-*octadeca-trienoic* sau *acidul elaeostearic*, $C_{18}H_{30}O_2$, este cunoscut într-o formă α, p.t. 48° (*cis-trans-trans*, labilă), ce apare în uleiul de tung și în alte cîteva grăsimi, și o formă β, p.t. 71° (*trans* total, stabilă), ce se formează din prima sub influența luminii, a căldurii și a unor catalizatori (J. Böesecken, 1925; K. Alder, 1957):

$$CH_3(CH_2)_3\underset{trans}{CH{=}CH}{-}\underset{trans}{CH{=}CH}{-}\underset{cis}{CH{=}CH}(CH_2)_7COOH$$

Acid α-elaeostearic

Prin hidrogenare se obține acid stearic; prin adiție de brom se formează o tetra- și o hexabromură. Ambele forme stereoizomere dau aducți cu anhidridă maleică.

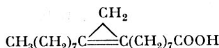
În ceara izolată din bacilii tuberculozei se găsesc, esterificați cu hidrați de carbon, mai mulți acizi superiori de un tip neîntîlnit în grăsimile normale (Anderson). Unul dintre aceștia, izolat în prima fază a cercetării, *acidul ftioic*, s-a dovedit a fi un amestec. Mai tîrziu a fost identificat *acidul micolipenic*, $C_{27}H_{52}O_2$, dextrogir, cu structura probabilă (R. Robinson):

$$CH_3(CH_2)_{17}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH{=}C(CH_3)COOH$$

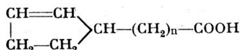
Acizii de acest tip produc asupra organismului mamiferelor efecte toxice aproape identice cu ale bacilului însuşi.

Un alt acid „anormal", dar mai simplu, izolat din ceara bacilului de tuberculoză, este *acidul tuberculostearic*, $C_{19}H_{38}O_2$, care s-a dovedit, prin degradare şi sinteză, că este acidul (—)-10-metiloctadecanoic.

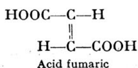
Mai menţionăm un acid nesaturat superior cu inel ciclopropanic, *acidul sterculic*, izolat din grăsimea plantei *Sterculia foetida:*

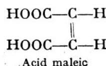


Acidul de chaulmoogra ($n = 12$) şi *acidul de hydnocarpus* ($n = 10$) sînt, de asemenea, acizi nesaturaţi ciclici, care se găsesc sub formă de esteri ai glicerinei, în uleiul de chaulmoogra izolat din seminţele plantelor din familia flacurtiaceelor, native în Africa şi în Asia orientală. Acizii aceştia, care au fost preparaţi şi sintetic, sînt componentele active ale uleiului de chaulmoogra, întrebuinţat din vechime de chinezi şi indieni pentru combaterea leprei.

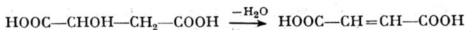


Acizi nesaturaţi dicarboxilici. Cei mai simpli reprezentanţi ai clasei sînt *acizii fumaric* şi *maleic*:


Acid fumaric


Acid maleic

Acidul fumaric se formează dintr-un hidroxi-acid dicarboxilic, *acidul malic*, prin încălzire la 140—150°:

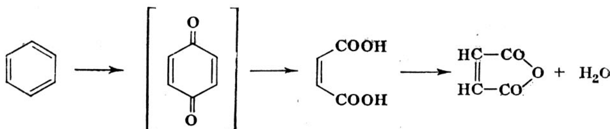


de asemenea prin eliminarea de acid bromhidric, din acidul bromsuccinic, HOOC—CHBrCH$_2$—COOH, sau prin descompunerea termică a esterului diazo-acetic (p. 616). Metoda cea mai comodă de preparare este însă izomerizarea acidului maleic sau a esterilor săi, sub acţiunea catalitică a acizilor clorhidric, bromhidric şi iodhidric, precum şi a trioxidului de azot la rece, a urmelor de brom la lumina soarelui sau chiar numai prin încălzire îndelungată la temperatura de topire (v. vol. II).

Acidul fumaric se găseşte în multe plante: ciuperci, licheni, fumariţă *(Fumaria officinalis)* şi apare, în cantităţi mici, în toate celulele animale, unde joacă un rol important ca un intermediar în metabolismul hidraţilor de carbon (v. vol. II). Acidul maleic nu a fost găsit în natură.

Acidul maleic se obţine industrial, sub formă de anhidridă maleică, prin oxidarea benzenului, în fază de vapori, cu aer, peste un catalizator de pentoxid

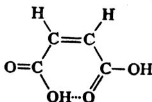
de vanadiu, la 450—500°. Intermediar se formează probabil chinonă, care în aceste condiții se oxidează mai departe:



Acidul fumaric are p.t. 300—302°, în capilară închisă în flacără (și p.t. aprox. 287° în capilară deschisă); începe să sublimeze pe la 200°. Acidul maleic se topește la 130°.

Prin hidrogenare, acizii fumaric și maleic trec în același acid saturat, acidul succinic. De aici rezultă că acești acizi sînt izomeri geometrici.

Prin analiza cristalografică cu raze X a acidului maleic cristalizat s-a stabilit că două din distanțele CO sînt de 1,20 și 1,21 Å (distanțele C=O), iar celelalte două de 1,275 Å (distanțele



C—O). Din modul cum sînt plasate legăturile respective rezultă existența unei legături de hidrogen, de felul indicat în formula de mai sus (atomii de hidrogen nu se recunosc prin metoda difracției razelor X).

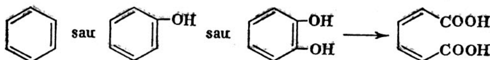
Încălzit la cca. 160°, acidul maleic se descompune în anhidridă maleică și apă. Acidul fumaric nu formează o anhidridă internă, din cauza depărtării prea mari a carboxililor în spațiu. Urmează din această comportare, precum și din reacția de formare dintr-un compus ciclic, benzenul, că acidul maleic este izomerul *cis*, iar acidul fumaric *trans* (v. p. 43).

Acidul fumaric este izomerul sărac în energie, deci cel mai stabil (căldura de ardere a acidului fumaric este —319 kcal/mol, iar a acidului maleic —324,5 kcal/mol). Din această cauză, acidul maleic se transformă spontan în acid fumaric, sub diferite influențe catalitice, după cum s-a arătat mai sus (reacție decurgînd cu degajare de energie liberă). Acidul fumaric nu se poate transforma în acid maleic decît prin absorbție de energie (nu poate exista un catalizator pentru o astfel de reacție, decurgînd în sens opus stabilirii echilibrului termodinamic). Acidul fumaric se transformă (parțial) în acid maleic prin absorbție de lumină ultravioletă. Prin încălzire rapidă la 300° (distilare), acidul fumaric se transformă în anhidridă maleică (descompunîndu-se în mare parte). La temperatură ridicată, rotația în jurul dublei legături devine posibilă la unele molecule mai bogate în energie și se stabilește un echilibru între cele două forme *cis-trans*. Deși în amestec predomină mult forma *trans*, echilibrul este necontenit stricat prin îndepărtarea formei *cis*, ca anhidridă (v. și vol. II „Stereochimia II").

Acidul fumaric este greu solubil în apă (0,7% la 25°); acidul maleic este ușor solubil (79% la 25°). Acidul fumaric ($K_1 = 9{,}5 \cdot 10^{-4}$ la 25°) este un acid mult mai slab decît acidul maleic ($K_1 = 142 \cdot 10^{-4}$).

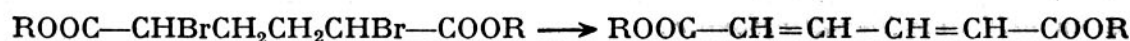
Acidul maleic şi anhidrida sa, obţinută în mari cantităţi prin procedeul descris mai sus şi ieftină, au utilizări în laborator şi în industria răşinilor sintetice.

Acidul muconic se formează prin oxidarea benzenului sau mai bine a fenolului sau pirocatechinei, cu acid peracetic sau cu alţi peracizi (Böesecken):

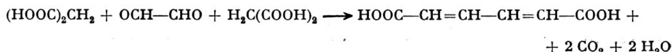


Se formează, de asemenea, din benzen, prin oxidare în organismul animal.

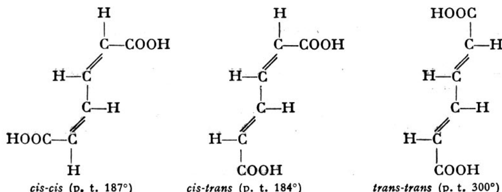
În aceste reacţii ia naştere izomerul *cis-cis*. Izomerul *trans-trans* se obţine din esterul acidului 2,5-dibromadipic, prin eliminare de HBr cu KOH alcoolic:



sau din glioxal, prin condensare cu acid malonic:



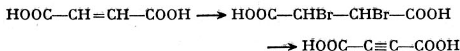
Al treilea izomer posibil, *cis-trans*, se formează din acidul *cis-cis*, prin izomerizare la fierbere cu apă.



cis-cis (p. t. 187°) *cis-trans* (p. t. 184°) *trans-trans* (p. t. 300°)

Acidul traumatic, $HOOC—CH{=}CH(CH_2)_8—COOH$, izolat din rănile făcute în scoarţa plantelor, are funcţiunea unui hormon pentru refacerea ţesuturilor vătămate.

Acizi cu legătură triplă. După cum s-a arătat mai sus, dubla legătură din acizii nesaturaţi poate fi transformată într-o legătură triplă, în acelaşi mod ca în alchenele simple, prin adiţie de brom şi eliminare de acid bromhidric. Din acidul fumaric se obţine astfel *acidul acetilen-dicarboxilic*:



O altă metodă de preparare a acizilor cu legătură triplă constă în reacţia bioxidului de carbon cu combinaţiile sodate ale derivaţilor acetilenici:

Acidul propiolic (acidul propargilic sau acetilen-carboxilic) este un compus incolor cu p.t. 18°, p.f. 144° și cu miros de acid acetic. Sub influența luminii, acidul propiolic se polimerizează în același mod ca acetilena (p. 288), cu formarea unui derivat benzenic, acidul 1,3,5-benzen-tricarboxilic sau acidul trimesic (p. 756).

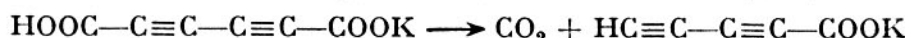
Acidul propiolic se obține și prin descompunerea parțială a acidului acetilen-dicarboxilic, o reacție care se produce la încălzirea sării acide de potasiu:

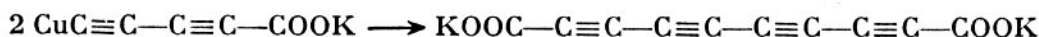
$$HOOC{-}C{\equiv}C{-}COOK \longrightarrow CO_2 + HC{\equiv}C{-}COOK$$

Acidul propiolic poate forma două feluri de combinații cu metalele: prin înlocuirea hidrogenului carboxilic și prin înlocuirea hidrogenului acetilenic (p. 290). Tratată cu soluția unei sări cuproase, sarea de potasiu a acidului propiolic dă combinația cuprului monovalent. Substanța aceasta elimină cuprul, prin oxidare cu fericianură de potasiu, dublîndu-și molecula. Se obține un *acid diacetilen-dicarboxilic:*

$$2\,KOOC{-}C{\equiv}CCu \longrightarrow KOOC{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOK$$

Acest acid poate fi supus acelorași transformări ca acidul acetilen-dicarboxilic: prin încălzirea sării acide de potasiu, el se decarboxilează și dă *acidul diacetilen-carboxilic,* iar combinația cuproasă a acestuia trece, cu fericianură de potasiu, în *acidul tetraacetilen-dicarboxilic* (A. Baeyer):


$$HOOC{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOK \longrightarrow CO_2 + HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOK$$


$$2\,CuC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOK \longrightarrow KOOC{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}COOK$$

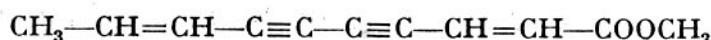
Toate aceste substanțe au particularitatea structurală de a nu conține hidrogen legat de carbon. Acidul tetraacetilen-dicarboxilic explodează cu mare violență.

În natură se găsesc numeroși acizi cu triple legături (N. A. Sörensen, după 1941). Din seria C_{18}, vom menționa *acidul tariric,* cu p. t. 50,5°, izolat din uleiul din semințele de *Picramnia tariri:*

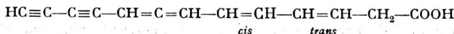
$$CH_3(CH_2)_{10}C{\equiv}C(CH_2)_4COOH$$

Acidul acesta poate fi preparat din acid petroselic (p. 781), prin adiție de brom și eliminare de HBr cu KOH alcoolic.

În compozitee s-a găsit o grupă de acizi acetilenici sub formă de esteri metilici. Unul dintre aceștia, *esterul acidului de matricaria,* se găsește în uleiul florilor de mușețel *(Matricaria inodora)* (izomerul *cis-cis*) și în *Amellus strigosus* (izomerul *cis*-2, *trans*-8):


$$CH_3{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}COOCH_3$$

O curioasă structură are antibioticul *micomicina,* care conține, într-o catenă de 13 atomi de carbon, toate tipurile posibile de legături multiple: două triple legături conjugate, două duble legături cumulate și două duble legături conjugate (*cis-trans*):


$$HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH{=}C{=}CH{-}\underset{cis}{CH{=}CH}{-}\underset{trans}{CH{=}CH}{-}CH_2{-}COOH$$

Substanța este levogiră, fiind primul exemplu de compus alenic optic activ (v. p. 35) găsit în natură.

III. DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

Se pot forma derivați funcționali ai acizilor, atît prin modificarea grupei OH cît și a grupei =O ale carboxilului. Toți acești derivați au proprietatea caracteristică de a regenera carboxilul, prin hidroliză. Principalii derivați funcționali ai acizilor sînt:

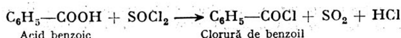
Formula	Denumire
$R-C(=O)-Hlg$	Halogenuri de acizi
$R-C(=O)-OR$	Esteri
$R-C(=O)-O-C(=O)-R$	Anhidride
$R-C(=O)-O-OH$	Peracizi
$R-C(=O)-O-O-C(=O)-R$	Peroxizi de acil
$R-C(=O)-NH_2$	Amide
$R-C(=O)-NHR$	Amide substituite (Amine acilate)
$R-C(=O)-NH-NH_2$	Hidrazide
$R-C(=O)-N_3$	Azide
$R-C(=NH)-OR$	Imino-eteri
$R-C(=NH)-NH_2$	Amidine
$R-C(=N-R)-Cl$	Cloruri de imidoil
$R-C(=NOH)-OH$	Acizi hidroximici
$R-C(=O)-NHOH$	Acizi hidroxamici
$R-C(=NOH)-NH_2$	Amid-oxime
$R-C(=O)-SH$	Acizi carbotiolici
$R-C(=S)-OH$	Acizi carbotionici
$R-C(=S)-SH$	Acizi carboditionici
$R-C\equiv N$	Nitrili

1. HALOGENURILE ACIZILOR CARBOXILICI

Metodele generale de preparare ale clorurilor acizilor constau în tratarea acizilor cu triclorură sau pentaclorură de fosfor sau cu clorură de tionil:

$$CH_3-COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3-COCl + POCl_3 + HCl$$

Acid acetic — Clorură de acetil



$$C_6H_5-COOH + SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5-COCl + SO_2 + HCl$$

Acid benzoic — Clorură de benzoil

În această din urmă reacţie, produşii secundari sînt gaze, aşa că produsul principal, clorura acidă, este mai uşor de izolat.

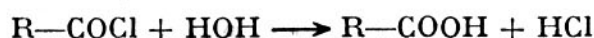
Bromurile de acizi se obţin, în mod asemănător, din acizi şi tribromură de fosfor. Iodurile de acizi se prepară din cloruri, cu acid iodhidric sau cu iodurile metalelor alcalino-pămîntoase. Fluorurile de acizi se prepară din anhidride şi acid fluorhidric anhidru (G. Olah, 1962).

Întrebuinţări practice au mai ales clorurile acide.

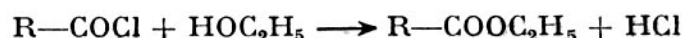
Proprietăţi. Halogenurile acizilor inferiori sînt lichide incolore, cu miros puternic înţepător, fumegătoare la aer; ale acizilor superiori sînt substanţe solide. Ele se pot distila fără descompunere. Punctele de fierbere sînt mai scăzute decît ale acizilor respectivi: *clorura de acetil*, p.f. 51°; *bromura de acetil*, p.f. 76°; *iodura de acetil*, p.f. 108°; *clorura de benzoil*, p.f. 197°.

În apă, clorurile acide sînt insolubile: turnate în apă cad întîi la fund, apoi reacţionează. Reacţia cu apa este cu atît mai energică, cu cît acidul respectiv este mai uşor solubil: clorura de acetil reacţionează violent, clorura de benzoil mult mai încet.

Atomul de halogen, din halogenurile acide, poate fi uşor înlocuit cu diverse grupe. Cu apa se formează acizi, cu alcoolii, esteri, iar cu amoniacul, amide:



$$R—COCl + HOH \longrightarrow R—COOH + HCl$$



$$R—COCl + HOC_2H_5 \longrightarrow R—COOC_2H_5 + HCl$$

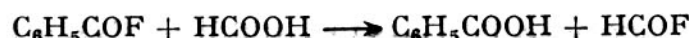
$$R—COCl + NH_3 \longrightarrow R—CONH_2 + HCl$$

Cu amine primare şi secundare se obţin amine acilate (amide substituite); cu fenoli şi cu fenoxizii metalelor alcaline se formează esterii fenolilor.

Prin hidrogenare catalitică, clorurile acizilor (superiori) pot fi transformate în aldehide (p. 666). Cu compuşii organo-magnezieni, clorurile acide reacţionează dînd cetone şi alcooli terţiari (p. 445). În prezenţa clorurii de aluminiu, clorurile acide se condensează cu hidrocarburi şi trec în cetone (reacţia Friedel-Crafts, p. 666).

Reprezentanţi mai importanţi. Clorura acidului formic, primul termen al seriei omoloage a acizilor monocarboxilici saturaţi, HCOCl, nu se poate obţine prin metodele obişnuite, căci se descompune extrem de uşor în CO şi HCl. A fost preparată însă din 1-formilimidazol (vol. II) şi HCl la —60° (H. A. Staab, 1963).

Fluorura de formil, HCOF, a fost însă obţinută din fluorură de benzoil şi acid formic, la 100° (A. N. Nesmeianov):



$$C_6H_5COF + HCOOH \longrightarrow C_6H_5COOH + HCOF$$

Fluorura de formil este un gaz (p. f. — 26°) cu miros intens, stabilă la temperatură joasă, dar descompunîndu-se încet la temperatura camerei (v. şi p. 667).

Clorura de acetil, CH_3COCl, se prepară, în mic, în modul arătat mai sus. Serveşte la introducerea grupei acetil (acetilare) în fenoli şi amine, este însă adesea înlocuită, în această reacţie, de anhidrida acetică, mai uşor de mînuit. Clorura de acetil se întrebuinţează, de asemenea, la prepararea acetofenonei, prin reacţia Friedel-Crafts.

Clorura de benzoil, C_6H_5COCl, se obţine industrial din feniltriclormetan, prin hidroliză parţială, catalizată de urme de acid sulfuric:

$$C_6H_5{-}CCl_3 + H_2O \longrightarrow C_6H_5{-}COCl + 2\,HCl$$

Serveşte la benzoilarea aminelor, alcoolilor şi fenolilor şi la fabricarea peroxidului de benzoil.

Dintre clorurile acizilor dicarboxilici, vom menţiona *clorura de oxalil*, un lichid mobil, cu p.f. 64°, care se obţine, în reacţie normală, din acid oxalic anhidru şi pentaclorură de fosfor. Clorura de oxalil se descompune, la încălzire, în fosgen şi oxid de carbon:

$$ClCO{-}COCl \longrightarrow ClCOCl + CO$$

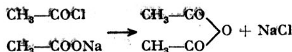
Şi clorura de aluminiu provoacă această descompunere, de aceea se poate întrebuinţa clorura de oxalil, în reacţia Friedel-Crafts, în loc de fosgen.

Clorura de ftalil, obţinută prin acţiunea pentaclorurii de fosfor asupra anhidridei ftalice, formează cristale uşor fuzibile, cu p.t. 12°. Clorura de aluminiu o izomerizează, transformînd-o într-un derivat ciclic, cu p.t. 89°:

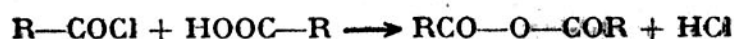
În reacţiile cu clorură de aluminiu, de ex. în condensarea cu benzen după Friedel-Crafts, reacţionează, se înţelege, forma ciclică a clorurii de ftalil.

2. ANHIDRIDELE ACIZILOR CARBOXILICI

Metoda generală pentru prepararea anhidridelor acizilor constă în combinarea clorurilor acide cu sărurile acizilor respectivi. Din clorură de acetil şi acetat de sodiu se formează *acetanhidrida*:



La acizii mai înalţi se pot înlocui sărurile prin acizii liberi; în acest caz se degajă acid clorhidric:



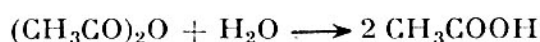
$$R{-}COCl + HOOC{-}R \longrightarrow RCO{-}O{-}COR + HCl$$

De asemenea se formează, prin această reacție, anhidrida, cînd se tratează un acid cu o cantitate insuficientă de clorură de tionil.

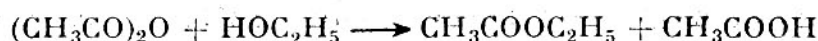
Anhidride mixte, de tipul $RCO-O-COCH_3$, se obțin ușor prin tratarea unui acid, RCOOH, cu cetenă (p. 721). Prin distilare, aceste anhidride mixte se disproporționează adesea, dînd $(RCO)_2O$ și anhidridă acetică, $(CH_3CO)_2O$, care, fierbînd la temperatură mai joasă, distilă cea dintîi.

Proprietăți. Anhidridele acizilor inferiori sînt lichide distilabile, cu miros acru și înțepător, neplăcut. Anhidridele acizilor superiori sînt substanțe cristalizate, inodore. Punctele de fierbere sînt mai înalte decît ale acizilor corespunzători (anhidrida acetică, p.f. 138°). În apă sînt insolubile, dar reacționează cu aceasta.

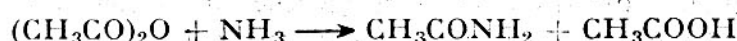
1. *Reacții de acilare.* Cu apa, reacția nu este instantanee. Cu alcool, amoniac, amine și fenoli, anhidridele reacționează la fel ca halogenurile acizilor, dar mai puțin energic (halogenurile acizilor pot fi considerate ca anhidride mixte ale acizilor organici cu acizii halogenhidrici):



$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2\,CH_3COOH$$



$$(CH_3CO)_2O + HOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$$



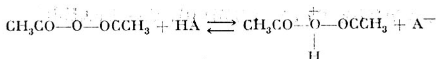
$$(CH_3CO)_2O + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COOH$$

Anhidridele acizilor pot înlocui clorurile acide în reacția Friedel-Crafts:

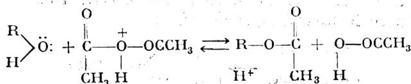
$$C_6H_6 + O(CO-CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5-CO-CH_3 + HOOC-CH_3$$

Reacția aceasta nu este avantajoasă decît în cazul anhidridelor ciclice (v. anhidrida succinică).

Reacțiile de acilare, cu anhidride de acizi, sînt catalizate de acizi sau de baze. Mecanismul reacției de acilare a unui alcool sau fenol (ROH), catalizată de un acid (HA), poate fi reprezentat prin schema:



$$CH_3CO-O-OCCH_3 + HA \rightleftharpoons CH_3CO-\overset{+}{\underset{|}{O}}\!\!-OCCH_3 + A^- \quad (\text{H pe } O^+)$$

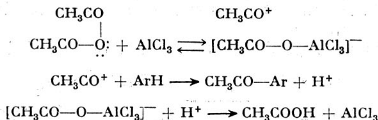


$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>\ddot{O}: + \underset{CH_3}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}}-\underset{H}{\overset{+}{O}}-OCCH_3 \rightleftharpoons R-O-\underset{CH_3}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}} + \underset{H}{O}-OCCH_3 \quad H^+$$

În soluție de acid sulfuric concentrat, anhidrida acetică formează ioni de acetiliu, CH_3CO^+ (decelați prin măsurători crioscopice, p. 210) și care, de asemenea, pot participa la reacții de acilare.

În cataliza prin baze, catalizatorul are probabil funcțiunea de a fixa protonul eliminat în reacția dintre ROH și anhidridă.

În reacția Friedel-Crafts, de acilare a unui nucleu aromatic (ArH) cu o anhidridă, catalizatorul electrofil dă naștere unui cation de aciliu, la fel ca în cazul clorurilor acide (v. și p. 669):

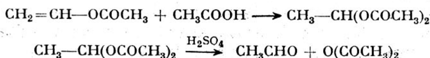


2. Anhidridele pot lua parte, cu funcțiunea de componentă metilenică, la reacții de condensare de tip aldolic-crotonic (v. reacția Perkin). Numai în cazuri speciale anhidridele pot juca rolul de componente carbonilice în asemenea reacții (de ex. anhidrida ftalică, v. mai departe).

Anhidridele, reduse cu amalgam de sodiu, dau alcooli, de obicei cu randament mic, din cauza reacției de hidroliză ce are loc simultan (un caz deosebit de favorabil este însă anhidrida ftalică). Un agent de hidrogenare mult mai bun, în această reacție, este hidrura de litiu-aluminiu.

Reprezentanți mai importanți. Anhidrida acidului formic nu există. Se cunoaște însă o anhidridă mixtă a acidului formic și acetic, $CH_3CO-O-OCH$, formată în reacția dintre clorura de acetil și formiatul de sodiu.

Anhidrida acetică, acetanhidrida, $(CH_3CO)_2O$, se prepară industrial în mari cantități. Un procedeu bazat pe tratarea acetatului de sodiu cu clorură de sulfuril este azi căzut în desuetudine. Un alt procedeu, pornind de la diacetatul de etilidenă (care se obține din acetat de vinil și acid acetic, v. p. 288):



a fost aplicat în ultimele decenii pe scară mare, dar este astăzi, de asemenea, în mare măsură părăsit. Cantități mari de anhidridă acetică se obțin, alături de acid acetic, la oxidarea acetaldehidei cu aer (p. 751). Pe lîngă aceasta, metoda cea mai avantajoasă de fabricare pornește de la acid acetic, care se transformă în cetenă prin piroliză (p. 719), iar aceasta (după separarea de apă) se combină cu acid acetic:

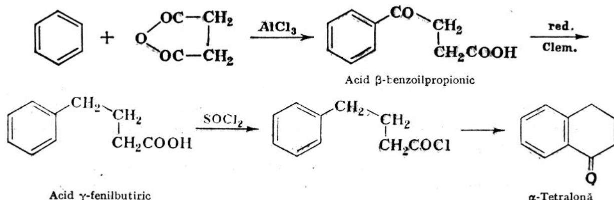
Anhidrida acetică este cel mai întrebuințat agent de acetilare. Servește în industria farmaceutică și a parfumurilor. Cele mai mari cantități se consumă însă la fabricarea acetatului de celuloză.

Anhidrida benzoică, $(C_6H_5CO)_2O$, este o substanță cristalizată, cu p.t. 42°.

Acidul oxalic, primul termen din seria omoloagă a acizilor dicarboxilici, nu formează o anhidridă. Acizii dicarboxilici cu carboxilii în poziția 1,4 și 1,5 dau, cu mare ușurință, anhidride interne (v. p. 758).

Anhidrida acidului succinic, cristale cu p.t. 120°, se prepară prin încălzirea acidului succinic cu anhidridă acetică sau cu clorură de acetil. Această substanță arată, în general, reacții asemănătoare cu ale anhidridelor inferioare, față de alcooli, amoniac etc.

Interesantă este reacția Friedel-Crafts a acestei anhidride cu benzen:

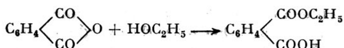


După cum se vede, prin această succesiune de reacții se ajunge la un derivat al naftalinei. Aceleași reacții, aplicate la naftalină, duc la derivați ai fenantrenului (v. p. 355).

Anhidrida maleică, cristale cu miros pătrunzător (p.t. 60° și p.f. 196°), se obține în modul arătat înainte (p. 783), prin oxidarea catalitică a benzenului cu aer. Principala utilizare în laborator este reacția de condensare cu diene (p. 298). Servește în mari cantități, în industrie, la fabricarea de materiale plastice (rășini alchidice; v. p. 803). De asemenea se fabrică, pornindu-se de la anhidrida maleică, agenți de udare și dispersare (v. p. 822).

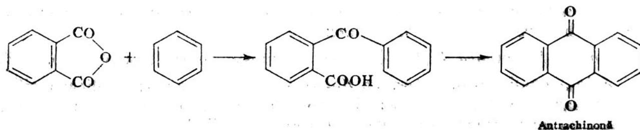
Anhidrida acidului ftalic, cristale cu p.t. 128°, p.f. 285°, se formează la încălzirea acestui acid, cîteva grade peste punctul său de topire. De aceea se obține, în locul acidului liber, la oxidarea naftalinei sau a *o*-xilenului.

Prin dizolvare în alcooli, anhidrida trece în monoesteri (esteri acizi) ai acidului ftalic:



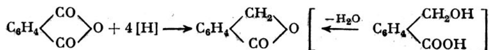
Pentru transformarea acestora în esteri neutri, se esterifică și al doilea carboxil, în mod obișnuit, prin fierbere cu un exces de alcool și puțin acid sulfuric.

Cu hidrocarburi aromatice, în prezența clorurii de aluminiu, anhidrida ftalică se condensează, în același mod ca anhidrida succinică, și dă *acidul benzofenon-o-carboxilic*, o substanță care se ciclizează ușor cînd este tratată cu acid sulfuric:

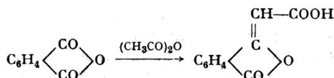


Reacția aceasta stă la baza unui important procedeu tehnic pentru producerea *antrachinonei* și a derivaților ei metilați sau clorurați.

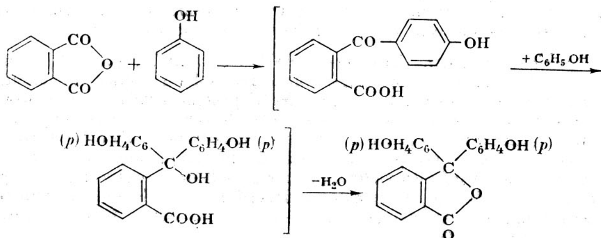
Grupele CO, din anhidrida ftalică, arată o reactivitate amintind, în multe privințe, pe aceea a carbonilului din aldehide și cetone. Prin reducere cu amalgam de sodiu se obține *ftalida* (lactona acidului *o*-hidroximetil-benzoic:)



Prin încălzire cu anhidridă acetică, în prezența acetatului de sodiu, se produce o condensare asemănătoare cu reacția Perkin:



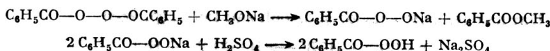
De asemenea, anhidrida ftalică se condensează cu fenol, în prezența clorurii de zinc sau a altor catalizatori, și dă *fenolftaleina*:



Cu alți fenoli se obțin, prin condensări asemănătoare, coloranți din clasele *ftaleinelor* și *rodaminelor* (vol. II). Anhidrida ftalică se utilizează în mari cantități la fabricarea de antrachinone (vol. II), de rășini alchidice și de esteri ce servesc ca plastifianți (p. 803).

3. PERACIZI ȘI PEROXIZI DE ACIL

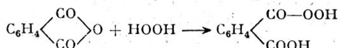
Peracizii sînt produșii autoxidării aldehidelor (v. formarea acizilor peracetic și perbenzoic, p. 698). Metoda preparativă curentă constă în reacția peroxizilor de acil cu metoxid de sodiu, urmată de acidulare:



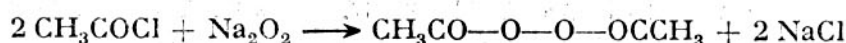
$$C_6H_5CO{-}O{-}O{-}OCC_6H_5 + CH_3ONa \longrightarrow C_6H_5CO{-}O{-}ONa + C_6H_5COOCH_3$$

$$2\,C_6H_5CO{-}OONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,C_6H_5CO{-}OOH + Na_2SO_4$$

De asemenea se obțin peracizi prin tratarea anhidridelor cu apă oxigenată (30%), în prezența unui hidroxid alcalin, de ex.:



Peroxizii de acil se obțin prin agitarea clorurilor acide, dizolvate în pentan sau eter, cu o soluție rece de peroxid de sodiu în apă, sau cu apă oxigenată și hidroxid de sodiu:



Acidul peracetic, $CH_3CO-OOH$, este lichid (p.t. 0,1°); *acidul perbenzoic*, $C_6H_5CO-OOH$, formează cristale volatile, cu p.t. 43°. Ambii au miros pătrunzător, ce amintește pe al acidului hipocloros. La încălzire peracizii explodează puternic, de aceea nu se pot distila. Și la rece se descompun încet, degajînd oxigen.

Peracizii sînt agenți oxidanți puternici: pun halogenul în libertate din acizii clorhidric și iodhidric și oxidează alchenele transformîndu-le în epoxizi (p. 255). Pentru a fi utilizați în aceste reacții, peracizii nu se izolează ca substanță, ci se întrebuințează soluțiile obținute prin metodele de mai sus.

Peroxidul de acetil, $CH_3COO-OOCCH_3$, p.t. 26,5°; p.f. 63°/21 mm, este un lichid cu miros de ozon, insolubil în apă, solubil în dizolvanți organici, nestabil, extrem de exploziv, cu proprietăți puternic oxidante. Se utilizează în soluție de 40% în acid acetic. *Peroxidul de benzoil*, $(C_6H_5COO)_2$, este o substanță cristalizată, cu p.t. 108°, mai stabilă decît peroxizii de acil alifatici, așa că poate fi conservată și transportată fără pericol. Totuși, cînd este încălzit sau expus la lumină ultravioletă, peroxidul de benzoil se descompune exploziv, dînd, alături de CO_2, un amestec de bifenil, benzoat de fenil și puțin benzen. Prin încălzire în soluție, peroxizii de acil se descompun încet, cu formare de radicali liberi (p. 375).

În special, peroxidul de benzoil este folosit pe scară largă în industrie, pentru inițierea de reacții de polimerizare, în toate cazurile în care se cere un promotor solubil în dizolvanți organici (p. 259 și 267).

4. ESTERII ACIZILOR ORGANICI

Metodele generale pentru prepararea esterilor au fost, în cea mai mare parte, expuse mai înainte, așa că pot fi amintite numai aici. Se obțin esteri:

1. Din halogenurile acizilor și alcooli sau fenoli (p. 788):

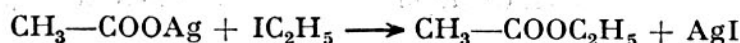
2. Din anhidridele acizilor şi alcooli sau fenoli (p. 790):

$$(R—CO)_2O + HOR' \longrightarrow R—COOR' + R—COOH$$

3. Din cetene şi alcooli sau fenoli (p. 721):

$$H_2C=C=O + HOR \longrightarrow CH_3—COOR$$

4. Din sărurile de argint sau de potasiu ale acizilor şi compuşi halogenaţi alifatici:

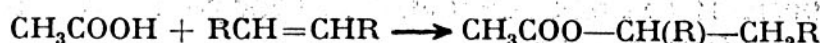


$$CH_3—COOAg + IC_2H_5 \longrightarrow CH_3—COOC_2H_5 + AgI$$

5. Din acizi liberi şi diazo-derivaţi alifatici, în special diazometan (p. 614):

$$R—COOH + CH_2N_2 \longrightarrow R—COOCH_3 + N_2$$

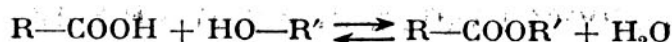
6. Prin adiţia acizilor organici la alchene (în special superioare) sub acţiunea catalitică a acidului sulfuric sau mai bine a fluorurii de bor (v. reacţia similară a acizilor anorganici, p. 253):



$$CH_3COOH + RCH=CHR \longrightarrow CH_3COO—CH(R)—CH_2R$$

7. Din aldehide, sub influenţa etoxidului de aluminiu (v. p. 701).

8. Metoda cea mai des întrebuinţată este însă combinarea directă a unui acid cu un alcool:



$$R—COOH + HO—R' \rightleftarrows R—COOR' + H_2O$$

Reacţia este reversibilă, ajungîndu-se la un amestec de echilibru (v. p. 151). Pentru a obţine randamente cît mai mari de ester, se ia una din componente, alcoolul sau acidul, în exces. Un alt mijloc de a deplasa echilibrul, în favoarea formării esterului, constă în distilarea acestuia pe măsură ce se formează (dacă este mai volatil decît alcoolul şi acidul) sau în distilarea apei rezultate (dacă celelalte componente sînt mai puţin volatile). Îndepărtarea apei poate fi ajutată prin distilare azeotropică cu un dizolvant inert (C_6H_6 sau CCl_4).

Esterificarea acizilor carboxilici, cum ar fi de ex. acidul acetic cu etanol, este o reacţie înceată. La temperatura camerei echilibrul nu ar fi atins decît în 16 ani. La 150° (în vas închis) se ajunge la echilibru în 1—2 zile.

În practică se utilizează întotdeauna catalizatori acizi (HCl anhidru 3% sau H_2SO_4, 5—10%, faţă de alcoolul introdus în reacţie). În aceste condiţii timpul este redus la cîteva ore. (În absenţa acidului mineral, reacţia este catalizată numai de acidul organic.)

Echilibrul reacţiei de esterificare a fenolilor este mult deplasat spre stînga (cca. 9% acetat de fenil; Menşutkin, 1880). Îndepărtînd însă apa rezultată din reacţie, au fost obţinuţi esteri fenolici cu randamente bune.

Proprietăţi fizice. Proprietăţile fizice ale esterilor variază mult cu natura alcoolilor şi a acizilor care îi compun.

Esterii alcoolilor monohidroxilici inferiori sînt lichide insolubile în apă, miscibile cu dizolvanţii organici, avînd un miros răcoritor, plăcut. Punctele de fierbere (tabela 40) sînt mai joase decît ale acizilor din care provin (şi de multe ori şi decît ale alcoolilor), fiindcă moleculele lor nu sînt asociate.

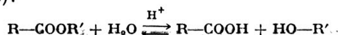
Tabela 40

Puncte de fierbere ale cîtorva esteri

Acid	Ester		p.f.
HCOOH (p.f. 100°)	$HCOOCH_3$	Formiat de metil	+30°
	$HCOOC_2H_5$	Formiat de etil	54
	$HCOOC_3H_7$-*n*	Formiat de *n*-propil	81
CH_3COOH (p.f.118°)	CH_3COOCH_3	Acetat de metil	57
	$CH_3COOC_2H_5$	Acetat de etil	78
	$CH_3COOC_3H_7$-*n*	Acetat de *n*-propil	102
C_6H_5COOH (p.f. 249°)	$C_6H_5COOCH_3$	Benzoat de metil	199
	$C_6H_5COOC_2H_5$	Benzoat de etil	213

Esterii alcoolului metilic au uneori puncte de topire mai ridicate decît ale alcoolilor superiori: oxalatul de metil se topeşte la 54°; oxalatul de etil este lichid la temperatura camerei.

Proprietăţi chimice. 1. Esterii suferă *hidroliză* cînd sînt încălziţi cu apă, dînd acid şi alcool. Reacţia este catalizată de acizi şi este reversibilă (inversa reacţiei de formare):



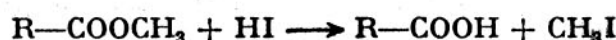
$$R—COOR' + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R—COOH + HO—R'$$

Cu baze hidroliza decurge ireversibil şi, de obicei, mult mai repede:

$$R—COOR' + KOH \longrightarrow R—COOK + R'OH$$

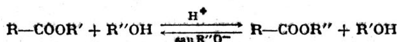
Prin această reacţie esterii se deosebesc de eteri şi de acetali, care se formează şi se hidrolizează numai în cataliză acidă.

2. Cu hidracizi tari concentraţi se formează acidul carboxilic şi o halogenură de alchil. Reacţia se utilizează pentru dozarea grupelor metoxil şi etoxil, în esterii metilici şi etilici (metoda Zeisel; v. şi p. 508).



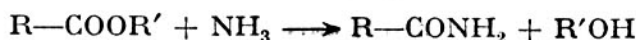
$$R—COOCH_3 + HI \longrightarrow R—COOH + CH_3I$$

3. Prin încălzirea unui ester cu un alcool, în prezenţa unui acid sau a alcoxidului corespunzător, în cantităţi catalitice, se produce o *transesterificare*:



$$R—COOR' + R''OH \underset{\text{sau } R''O^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R—COOR'' + R'OH$$

4. Esterii reacţionează cu amoniacul (şi cu aminele primare şi secundare), dînd amide:



$$R—COOR' + NH_3 \longrightarrow R—CONH_2 + R'OH$$

În mod similar reacţionează esterii cu hidrazină, dînd hidrazide (p. 837) şi cu hidroxilamină, dînd acizi hidroxamici (p. 836).

5. Faţă de agenţii oxidanţi, esterii sînt în general rezistenţi. De aceea se esterifică adesea grupele alcoolice sau fenolice (p. 492) pentru a le proteja în reacţii de oxidare, nitrare etc.

Hidrogenarea esterilor se poate efectua cu hidrură de litiu-aluminiu în soluţie eterică, cu sodiu metalic şi alcool (metoda Bouveault-Blanc) sau în cataliză heterogenă, peste un catalizator de cupru-crom-oxid (p. 444). În toate aceste reacţii, produsul este un alcool primar.

6. În general, grupa CO din COOR este mult mai puţin reactivă decît grupa CO din aldehide şi cetone. Totuşi, esterii reacţionează cu compuşii organo-magnezieni (reactanţi nucleofili puternici) şi dau alcooli terţiari (p. 445).

Esterii cu grupe >CH—COOR dau combinaţii reactive, nestabile, cu metalele alcaline, apărînd ca intermediari în sinteze (vol. II, „Esteri β-cetonici").

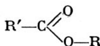
Mecanismul reacţiilor de formare şi de hidroliză ale esterilor. 1. *Echilibrul.* Echilibrul de formare şi hidroliză al esterilor a fost studiat prima oară de Berthelot şi Péan de Saint-Gilles (1862); van't Hoff a arătat mai tîrziu (1877) că rezultatele acestei cercetări sînt în perfectă concordanţă cu legea acţiunii maselor (Guldberg şi Waage, 1867).

Într-un amestec de 1 mol acid şi 1 mol alcool, fără apă, echilibrul este atins cînd concentraţia în ester şi apă ajunge la aprox. 2/3 moli (v. p. 151). Modificări structurale în moleculele alcoolului şi acidului, care schimbă mult viteza de reacţie, nu deplasează echilibrul decît cu cel mult cîteva procente.

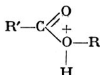
2. *Viteza de reacţie.* Alcoolii primari se esterifică, prin reacţie directă cu acizi, mai repede decît cei secundari şi aceştia decît cei terţiari (N. Menşutkin). Dintre toţi alcoolii, cel mai reactiv este metanolul. Pe de altă parte, dintre acizii monocarboxilici saturaţi, acidul formic se esterifică, iar esterii săi se hidrolizează, cu viteză mai mare decît ceilalţi acizi sau esterii lor. Introducerea de grupe alchil în poziţia α faţă de carboxil micşorează viteza de reacţie. Acidul benzoic şi derivaţii săi reacţionează deosebit de încet.

3. *Mecanismele reacţiilor esterilor* (C. K. Ingold, 1941). Se disting două tipuri de reacţii ale esterilor, diferite prin mecanismul lor; *a. reacţii în mediu bazic* (de ex. hidroliza în soluţie bazică şi neutră, transesterificarea catalizată prin RO^- şi formarea amidelor din esteri cu NH_3); *b. reacţii în mediu acid* (esterificarea, hidroliza şi transesterificarea în soluţie acidă).

În mediu bazic, esterii reacţionează sub formă de molecule neutre. În reacţiile avînd loc în mediu acid, intermediarul reactiv este compusul rezultat din fixarea unui proton la o moleculă de ester sau de acid carboxilic (acidul conjugat al esterului sau al acidului):



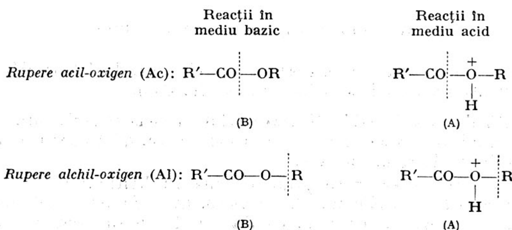
În mediu bazic



În mediu acid

(R = H sau alchil)

Ruperea legăturii covalente, în cursul reacției, poate avea loc, în fiecare din acești compuși, în două moduri diferite. Sînt deci posibile patru mecanisme (AcB, AcA, AlB, AlA):



Fiecare din aceste reacții poate decurge unimolecular sau bimolecular. Sînt deci posibile, în principiu, opt mecanisme: AcB2, AcA2, AlB1, AlA1 etc. Dintre acestea, primele două sînt cu mult cele mai răspîndite; următoarele două (AlB1 și AlA1) intră în vigoare numai atunci cînd restul R este apt să formeze un carbocation R^+ și condițiile de reacție permit formarea acestui ion. Două mecanisme (AcB1 și AlA2) nu au fost observate niciodată și probabil nu pot fi realizate. Mecanismul AcA1 intră în funcțiune numai în soluții de acizi foarte concentrați (H_2SO_4). Mecanismul AlB2, deși posibil, apare foarte rar.

4. *Hidroliză bazică prin rupere acil-oxigen (mecanismul AcB2)*. Reacția (obișnuită) de hidroliză a esterilor alcoolilor alifatici simpli are cinetică de ordinul II:

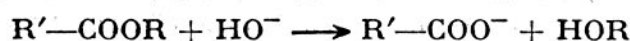
$$v = k_2 [R'\text{—COOR}] [HO^-]$$

și este deci o reacție bimoleculară (v. p. 161):

$$R'\text{—COOR} + HO^- \longrightarrow R'\text{—COO}^- + HOR$$

În reacțiile de acest tip s-a stabilit, prin următoarele metode, că se produce o rupere acil-oxigen (și deci mecanismul este AcB2, conform schemei de mai sus).

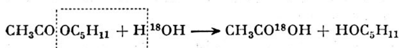
a. Prin hidroliza bazică a acetatului de amil, cu apă conținînd un exces de ^{18}O, se obține alcool amilic conținînd oxigen în proporție izotopică normală; oxigenul din alcool provine deci de la ester și nu de la apă (M. Polanyi, 1934):

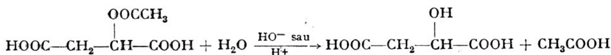


$$CH_3CO\,OC_5H_{11} + H\,^{18}OH \longrightarrow CH_3CO^{18}OH + HOC_5H_{11}$$

b. Alcoolii optic activi, de ex. 2-octanolul, $CH_3\text{—CHOH—}C_6H_{13}$, își păstrează puterea rotatorie și sensul rotației (deci configurația sterică), atunci cînd sînt esterificați și apoi regenerați din ester prin hidroliză bazică. Dacă mecanismul ar fi AlB1, adică dacă s-ar forma intermediar cationul $CH_3CH^+C_6H_{13}$, s-ar produce racemizare, fiindcă acest cation are configurație plană (p. 397); dacă mecanismul ar fi AlB2 (reacție asemănîndu-se cu SN2), ar trebui să se păstreze puterea rotatorie, dar să se schimbe sensul rotației, adică să se inverseze configurația la atomul asimetric (v. vol. II, „Inversia Walden").

În mod similar, acetatul acidului malic optic activ dă, prin hidroliză bazică sau acidă, acid malic cu configurație sterică neschimbată:





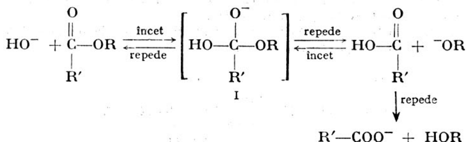
$$HOOC\text{—}CH_2\text{—}\underset{}{\overset{OOCCH_3}{CH}}\text{—COOH} + H_2O \xrightarrow[H^+]{HO^-\ \text{sau}} HOOC\text{—}CH_2\text{—}\overset{OH}{CH}\text{—COOH} + CH_3COOH$$

c. Acetatul și alți esteri ai alcoolului neopentilic, $(CH_3)_3C—CH_2O—OCR$, dau, prin hidroliză cu KOH, alcool neopentilic. Dacă s-ar forma intermediar ionul neopentil, $(CH_3)_3C—CH_2^+$, s-ar obține alcool amilic terțiar alături de trimetiletenă, căci, după cum se știe, cationul neopentilic are o mare tendință spre transpoziție (p. 467) (H. M. Norton, 1940).

d. De asemenea, esterii alcoolilor alilici, de forma generală R—CHOH—CH=CHR′, nu suferă transpoziție alilică în cursul hidrolizei bazice. Dacă s-ar forma intermediar ionul $R—CH^+—CH=CHR'$, ar fi de așteptat să se obțină un amestec al alcoolului formulat mai sus cu alcoolul RCH=CH—CHOH—R′ (v. p. 486) (C. K. Ingold, 1932).

e. În sfîrșit, o dovadă în favoarea mecanismului bimolecular (AcB2) îl constituie faptul că reacția de hidroliză a esterilor cu substituenți numeroși în vecinătatea grupei carboxil, cum sînt esterii acidului trimetilacetic, $(CH_3)_3C—COOR$, este mult încetinită față de a esterilor similari, nesubstituiți în poziția α (N. Menșutkin, 1890; J. J. Sudborough, 1899). Încetinirea se datorește unei „împiedicări sterice" prin ocuparea spațiului în vecinătatea centrului de reacție, ceea ce oprește reactantul HO^- să se apropie de acest centru din direcția cea mai favorabilă pentru formarea stării de tranziție (v. un fenomen similar la p. 431). Un mecanism în care ar apărea intermediar un carbocation ar fi insensibil la asemenea efecte de împiedicare sterică.

Mecanismul reacției de hidroliză bimoleculară bazică a esterilor (AcB2) poate fi astfel reprezentat:



Ionul hidroxil se adiționează la dubla legătură CO și dă un intermediar care elimină apoi ionul alcoxid. Toate stadiile reacției sînt reversibile afară de ultimul, în care acidul carboxilic format elimină un proton dînd anionul de carboxilat, $RCOO^-$, ce nu mai poate recupera protonul său. Reacția de transesterificare cu mecanism întru totul similar, efectuată în absența apei și catalizată prin ionul de alcoxid $R'O^-$ (rîndul de sus al ecuației chimice), este însă reversibilă. Așadar, acizii nu pot fi esterificați în soluție bazică din cauza ireversibilității ultimei reacții elementare a mecanismului AcB2.

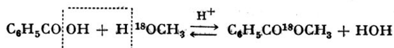
Se pune întrebarea dacă specia I din formulele de mai sus este o *stare de tranziție sau un intermediar* (v. un caz similar p. 331). Supunîndu-se esteri marcați cu ^{18}O la unul din atomii de oxigen ai grupei carboxil (benzoați de etil, izopropil și *terț*-butil) hidrolizei în apă obișnuită și oprind reacția înainte de a fi completă, s-a găsit în esterul nereacționat o proporție scăzută de oxigen marcat. S-a admis de aceea că în I are loc transferul unui proton de la unul din atomii O la celălalt, așa că, pe lîngă HO^- se elimină și $H^{18}O^-$. Pentru ca un asemenea transfer să poată avea loc, I trebuie să aibă o viață mai lungă decît durata unei ciocniri bimoleculare; deci I este probabil un intermediar (M. L. Bender, 1951).

5. *Esterificare și hidroliză acidă prin rupere acil-oxigen (mecanismul AcA2).* Esterificarea unui acid cu un alcool, în prezența unui catalizator acid, este o reacție reversibilă. Cînd un proces decurgînd prin reacții consecutive este reversibil în ansamblul lui, este evident că fiecare reacție din succesiunea de reacții trebuie să fie și ea reversibilă. Mai mult decît atît, dacă procesul decurge după un anumit mecanism în unul din sensuri, el decurge în mod necesar prin același mecanism și în sensul invers („principiul reversibilității microscopice"). Așadar, dacă se cunoaște mecanismul hidrolizei acide, acest mecanism este valabil și pentru esterificarea acidă.

Cinetica hidrolizei acide a esterilor nu este simplă. Se știe demult (pe baza a numeroase și variate determinări ale lui W. Ostwald, 1884) că viteza de reacție a hidrolizei, în soluție apoasă

diluată, variază aproximativ proporţional cu conductibilitatea soluţiei. Cum conductibilitatea în asemenea soluţii acide este asigurată aproape exclusiv de ionul H_3O^+, rezultatul acesta înseamnă că viteza de reacţie este proporţională cu produsul concentraţiilor $[H_3O^+][R'COOR]$, deci reacţia este de ordinul II (H. Goldschmidt, 1895). Reacţia este însă sensibilă la efecte saline (Arrhenius, 1889) (p. 189) şi ea este catalizată, în afară de ionii H^+, şi de celelalte specii acide sau bazice din soluţie (H. M. Dawson, 1927), adică este o cataliză generală prin acizi şi baze (J. N. Brönsted, 1928). O altă complicaţie provine din faptul că apa, prezentă în mare exces, ia parte la reacţie; participarea dizolvantului la o reacţie nu poate fi pusă în evidenţă prin metodele cinetice curente. S-a putut demonstra că în soluţii diluate, viteza hidrolizei este proporţională cu concentraţia ionului H_3O^+ (Bell; Long; 1951—1956), în timp ce în soluţii mai concentrate, în care intervin şi molecule de acid neionizate, viteza de reacţie este proporţională cu funcţia de aciditate h_0 (v. p. 206 şi vol. II).

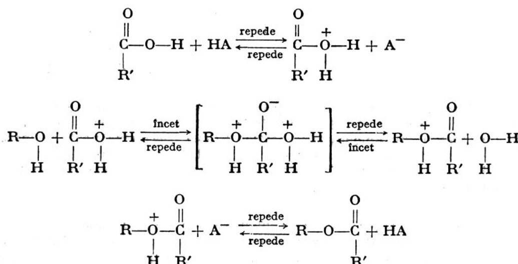
Ruperea acil-oxigen, în cursul esterificării şi hidrolizei acide, a fost dovedită prin aceleaşi metode ca în cataliza bazică (reţinerea configuraţiei alcoolilor optic activi şi lipsa transpoziţiei la alcooli susceptibili să se transpună). De asemenea s-a arătat că la esterificarea acidului benzoic cu metanol marcat, oxigenul din alcool intră în ester:



$$C_6H_5CO\,OH + H\,^{18}OCH_3 \xrightleftharpoons{H^+} C_6H_5CO^{18}OCH_3 + HOH$$

S-a demonstrat în mod similar că, la hidroliza acidă a benzoatului de metil, cu apă îmbogăţită în ^{18}O, metanolul format conţine numai ^{16}O.

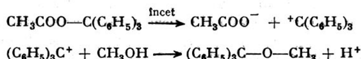
Ţinînd seama de aceste fapte, mecanismul reacţiei reversibile de esterificare-hidroliză în soluţie acidă (AcA2) poate fi reprezentat astfel:



6. *Esterificări şi hidrolize prin ruperi alchil-oxigen (mecanismele AlB1 şi AlA1)*. Reacţiile acestea nu sînt altceva decît substituţii nucleofile SN1 la restul R (solvolize; v. p. 190). Etapa lentă, determinantă de viteză, este o ionizare a esterului R'COOR, în care se formează un carbocation R^+.

Se poate prevedea că acest mecanism va fi cu atît mai favorizat, cu cît R^+ este un carbocation mai stabil şi R'COOH este un acid mai tare (adică anionul $R'COO^-$ este mai stabil). Reacţiile au cinetică de ordinul I (raportată la R'COOR). Vitezele de reacţie nu variază în soluţie neutră, slab acidă sau slab bazică (bazele tari favorizează însă mecanismul AcB2).

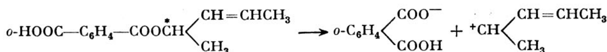
a. Un exemplu de mecanism AlB1 este metanoliza acetatului de trifenilmetil. Viteza de reacţie este independentă de concentraţia metoxidului de sodiu din soluţie (G. Hammond, 1950):



$$CH_3COO{-}C(C_6H_5)_3 \xrightarrow{\text{încet}} CH_3COO^- + {}^+C(C_6H_5)_3$$

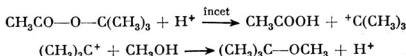
$$(C_6H_5)_3C^+ + CH_3OH \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}O{-}CH_3 + H^+$$

b. Schimbarea mediului de reacţie poate schimba mecanismul, după cum se constată la hidroliza ftalatului de metil-propenil-metanol optic activ. În NaOH diluat se obţine alcoolul racemic, ceea ce dovedeşte formarea unui carbocation intermediar, care se racemizează înainte de a se combina cu apa (AlB1):

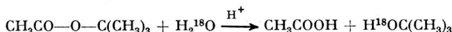


În NaOH concentrat ia naştere metil-propenil-metanol optic activ, cu configuraţie neschimbată (AcB2) (J. Kenyon, 1936).

c. Mecanismul unimolecular AlA1 este favorizat de un mediu de reacţie iniţial neutru sau acid şi se întîlneşte la esterii alcoolilor terţiari, de ex. la acetatul şi la benzoatul de *terţ*-butil:

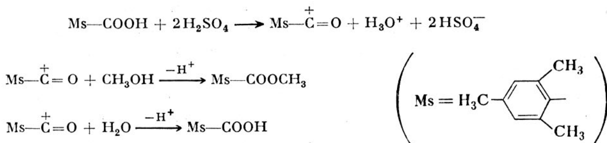


S-a dovedit, prin metoda atomilor marcaţi, că ruperea este alchil-oxigen:



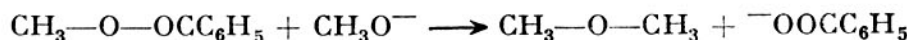
7. *Mecanismul AcA1.* Acidul 2,4,6-trimetilbenzoic (acidul mesitoic) nu poate fi esterificat prin metoda obişnuită, adică prin încălzire cu un exces de alcool şi cantităţi catalitice de acid sulfuric. Nici esterii acestui acid nu se hidrolizează prin încălzire cu baze sau cu acizi, în soluţii diluate. Cauza este împiedicarea accesului reactanţilor la grupa carboxil, prin cele două grupe metil din poziţiile *orto* (împiedicare sterică; v. vol. II).

Acidul mesitoic poate fi însă esterificat uşor dacă este dizolvat întîi în acid sulfuric concentrat în exces şi soluţia este diluată cu metanol sau etanol. De asemenea, esterii acidului mesitoic se hidrolizează uşor, prin dizolvare în acid sulfuric concentrat şi diluarea soluţiei cu apă (gheaţă). Prin determinări crioscopice în acid sulfuric concentrat s-a dovedit că în aceste soluţii se formează un ion de aciliu (factor $i = 4$; v. p. 210) (L. P. Hammett, 1937; M. S. Newman, 1941):



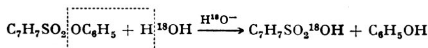
Mulţi alţi acizi, atît alifatici cît şi aromatici, pot fi esterificaţi, iar esterii lor pot fi hidrolizaţi, prin metoda dizolvării în acid sulfuric concentrat. La aceşti acizi măsurătorile crioscopice nu indică formarea unui ion de aciliu (factor $i = 3$), dar este probabil că, şi în aceste cazuri, reacţia decurge prin ioni de aciliu apărînd în concentraţie mică (Ingold, Hughes, 1953—1956).

8. *Mecanismul AlB2* (analog SN2) apare foarte rar. Un asemenea mecanism are reacţia benzoatului de metil cu metoxid de sodiu, în metanol; se formează eter metilic cu randament mare (J. F. Bunnett, 1950):



9. *Reacţiile esterilor acizilor sulfonici şi ai acizilor anorganici.* Aril-sulfonaţii de alchil, $ArSO_2$—OR, se comportă, în multe din reacţiile lor, ca halogenurile de alchil, RX. Ca şi acestea, aril-sulfonaţii de alchil reacţionează cu apa şi alcoolii după mecanisme SN2 sau SN1 (p. 429), Toate aceste reacţii decurg prin ruperi alchil-oxigen şi se încadrează, prin urmare, conform nomenclaturii utilizate aici, în clasele AlB2, AlB1 şi AlA1.

Totuşi, cînd legătura alchil-oxigen este prea puternică, se observă o rupere acil-oxigen, după cum s-a dovedit la *p*-toluensulfonatul de fenil (C. A. Bunton, 1951):



$$C_7H_7SO_2OC_6H_5 + H^{18}OH \xrightarrow{H^{18}O^-} C_7H_7SO_2{}^{18}OH + C_6H_5OH$$

Esterii acizilor azotos şi azotic se comportă în reacţiile de hidroliză şi esterificare mult asemănător cu esterii acizilor carboxilici, deşi tendinţa spre ruperi alchil-oxigen este mai pronunţată decît la aceştia.

La hidroliza trimetil-fosfatului s-a dovedit, prin utilizare de $H_2{}^{18}O$, că se produce o rupere acil-oxigen, în soluţie alcalină, şi alchil-oxigen, în soluţie neutră şi acidă.

Reprezentanţi mai importanţi. *Esterii acizilor monocarboxilici* inferiori se întrebuinţează, în mari cantităţi, ca *dizolvanţi*, în special pentru lacuri de nitroceluloză. Cei mai răspîndiţi sînt *acetatul de etil*, $CH_3COOC_2H_5$, p.f. 78°, *acetatul de n-butil*, $CH_3COOC_4H_9$, p.f. 125°, *acetatul de amil*, $CH_3COOC_5H_{11}$, p.f. 140° (obţinut din alcoolul izoamilic din fusel) şi acetaţii alcoolilor secundari, menţionaţi la pagina 453, obţinuţi din alchenele gazelor de cracare.

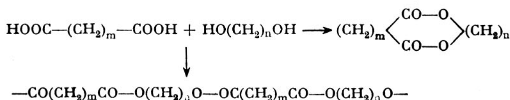
Unii esteri servesc ca esenţe de fructe: *formiatul de etil*, $HCOOC_2H_5$, p.f. 54°, are miros de rom, *butiratul de etil*, $CH_3(CH_2)_2COOC_2H_5$, p.f. 121°, de ananas, *butiratul de izoamil*, p.f. 178°, de pere, iar *esterii acidului izovalerianic* au miros de mere. *Acetatul* şi *propionatul de benzil*, utilizaţi în parfumerie, posedă o aromă de iasomie.

Dintre *esterii acizilor dicarboxilici* are o deosebită însemnătate, ca materie primă în sinteze de acizi şi de alte substanţe, *esterul malonic* (v. p. 762).

Esterii acidului adipic şi ai *acidului sebacic* (p. 766), cu alcooli superiori, servesc ca plastifianţi pentru policlorura de vinil şi pentru alte mase plastice. Pentru acelaşi scop se utilizează unii *esteri ai acidului ftalic* (preparare p. 792), în special *ftalatul de butil*, p.f. 216°/20 mm, şi *ftalatul de octil*. Ftalaţii aceştia posedă o tensiune de vapori foarte mică, datorită căreia mai pot servi, în locul mercurului, pentru obţinerea unui vid înalt în pompe de difuziune.

Glicerina poate da doi monoacetaţi izomeri, *monoacetinele*, doi diacetaţi şi un triacetat, *triacetina*. Amestecul monoacetatului cu diacetaţii serveşte, sub numele de *acetină*, ca dizolvant pentru coloranţi din clasa indulinelor şi pentru tanin.

Poliesteri. Prin esterificarea unui acid dicarboxilic cu un alcool dihidroxilic se nasc fie esteri ciclici, fie *poliesteri* cu catene macromoleculare filiforme:

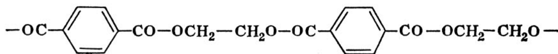


$$HOOC{-}(CH_2)_m{-}COOH + HO(CH_2)_nOH \longrightarrow (CH_2)_m\langle{}^{CO-O}_{CO-O}\rangle(CH_2)_n$$

$$\downarrow$$

$$-CO(CH_2)_mCO{-}O(CH_2)_nO{-}OC(CH_2)_mCO{-}O(CH_2)_nO-$$

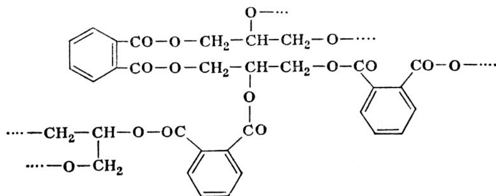
Studiul sistematic al acestor compuşi (început în 1928; W. A. Carothers) a condus la fabricarea industrială a unei valoroase fibre sintetice, obţinută prin esterificarea acidului tereftalic cu etilenglicol (fibra *terilen*; *teron*; *dacron*):



Pentru fabricarea acestei fibre se porneşte de la tereftalatul de metil, care trece prin transesterificare cu glicol în politereftalatul de etenă. Filarea se face în stare topită la cca. 240°. Macromoleculele filiforme, astfel obţinute, au o greutate moleculară de aprox. 13 000. Fibra, de o rezistenţă excepţională, este un înlocuitor al lînii.

Răşini alchidice sau *alchidali* se numesc, în industrie, poliesterii obţinuţi prin condensarea unui acid dicarboxilic (ftalic, maleic) cu un glicol sau un poliol. Prin *gliptali* se înţeleg răşini de acest tip, obţinute din acid ftalic şi glicerină. Răşini alchidice *modificate* sînt răşini de tipul acesta cărora li se înglobează, în cursul procesului de condensare, uleiuri sicative, răşini naturale sau răşini fenolice.

Alchidalii posedă macromolecule tridimensionale de tipul:



Sînt deosebit de preţioase răşinile alchidice modificate cu uleiuri sicative, din care se fabrică lacuri şi vopsele dintre cele mai rezistente.

Ceruri. Mult răspîndiţi în natură sînt esterii acizilor monocarboxilici superiori, cu alcooli monohidroxilici primari superiori, *ambii cu catenă normală.* Cerurile naturale sînt întotdeauna *amestecuri* de mai mulţi esteri, cu cantităţi variabile de acizi liberi, alcooli liberi şi alcani.

Cercetarea compoziţiei cerurilor prezintă mari greutăţi tehnice şi abia în timpul din urmă au fost create metode exacte, bazate pe analiză termică şi diagrame de raze X, pentru identificarea componentelor cerurilor naturale (A. C. Chibnall şi H. S. Piper, 1936). Din cauza aceasta, multe indicaţii din literatura mai veche sînt incomplete sau inexacte. Numiri de substanţe, ca de ex. *acid cerotic* (acid saturat cu 26 atomi de carbon), *alcool miricilic* sau *melisilic* (alcoolul primar normal C_{30} sau C_{31}, din ceara de albine) nu corespund unor substanţe pure, ci unor amestecuri de omologi. Din cauza aceasta este preferabil să se evite aceste numiri arbitrare vechi, folosindu-se numirile ştiinţifice pentru substanţele izolate din, sau identificate în, ceruri.

Cerurile de insecte și cerurile plantelor au o compoziție mult asemănătoare, de aceea pot fi descrise împreună. Ultimele sînt produse exsudate de plante, apărînd pe suprafața frunzelor sau fructelor, unde îndeplinesc o funcțiune protectoare împotriva apei.

Ceara de albine este un amestec de esteri ai alcoolilor și acizilor enumerați mai jos; acizii apar în parte și liberi (14—15%). Ceara mai conține apoi esteri ai acidului palmitic cu alcoolii de mai jos și alcani normali.

În ceara de albine se găsesc: *alcoolii* din seria $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$, cu 24, 26, 28, 30, 32 și 34 atomi de carbon în moleculă (tetracosanolul, hexacosanolul, octacosanolul, triacontanolul, dotriacontanolul, tetratriacontanolul); *acizii* din seria $CH_3(CH_2)_nCOOH$, cu 24 pînă la 34 de atomi de carbon în moleculă (acidul tetracosanoic, hexacosanoic, octacosanoic, triacontanoic, dotriacontanoic și tetratriacontanoic) și *alcanii*, $CH_3(CH_2)_nCH_3$ cu 25, 27, 29 și 31 de atomi de carbon (*n*-pentacosanul, *n*-heptacosanul, *n*-nonacosanul și *n*-hentriacontanul).

Ceara insectei de lac chinezesc (Coccus lacca) conține alcoolii $C_{26, 28, 30, 32, 34, 36}$ și acizii $C_{30, 32, 34}$. *Ceara de bumbac* conține aceiași alcooli și acizi ca ceara de albine. *Ceara montana* fosilă, izolată industrial din anumiți cărbuni bruni, este ceara plantei primitive și are o compoziție similară celor de mai sus. La distilarea uscată a cărbunilor respectivi, ceara montana dă naștere alcanilor ce apar în gudroane.

Unele ceruri vegetale sînt însă mult mai bogate în alcani decît cele descrise mai sus, sau se compun numai din alcani. Astfel, ceara de pe frunzele de tutun este compusă numai din alcanii $C_{29, 31, 33}$ (poate și $C_{25, 27}$), iar ceara de pe frunzele de varză conține 95% *n*-nonacosan și 5% *n*-hentriacontan.

În cantități mult mai mici, și numai în unele ceruri, se mai găsesc și alcooli secundari, cu grupa OH către mijlocul catenei, cum este de ex. un *n*-nonacosanol, în ceara de pe frunzele de varză și de pe coaja mărului.

După cum se vede, alcoolii primari și acizii din cerurile naturale au un număr par de atomi de carbon; alcanii (și alcoolii secundari) *au dimpotrivă un număr impar.*

În animalele superioare, cerurile apar mai rar. Din capul și slănina unui mamifer marin, cașalotul sau spermwhale *(Physeter macrocephalus)*, se izolează o ceară solidă, walratul (spermaceti), și o ceară lichidă, uleiul de spermaceti. Walratul se compune, în cea mai mare parte, din esterul acidului palmitic (C_{16}) cu alcoolul cetilic (C_{16}) (palmitat de cetil). Uleiul de spermaceti este un amestec de esteri ai unor acizi superiori nesaturați și ai acizilor saturați $C_{12, 14, 16}$, mai ales cu un *alcool nesaturat* superior, *alcoolul oleic*, $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OH$.

Proprietățile fizice și în special punctul de solidificare al cerurilor sînt determinate, pe de o parte, de raportul cantitativ al componentelor, pe de altă parte, de lungimea catenei celor două componente care compun esterul. Cu cît acestea au molecule mai lungi, cu atît punctul de topire este mai ridicat. Astfel walratul, compus mai ales din acizi și alcooli relativ inferiori (C_{16}), are p.t. 41—48°; ceara de albine, din cauza conținutului de acid palmitic,

are un p. t. mijlociu, 60—62°; ceara de carnauba (de pe frunzele palmierului de ceară, *Copernicia cerifera*), are punctul de solidificare ridicat, 80—87° şi este, prin aceasta, mult apreciată în tehnică. Prezenţa dublelor legături coboară punctul de topire, după cum se constată la esterii alcoolului oleic, care sînt lichizi.

O compoziţie diferită de a altor ceruri are grăsimea de pe lîna de oaie, *lanolina* (degras), obţinută din lînă prin extragere cu dizolvanţi sau prin spălare cu săpun. Lanolina este un amestec de părţi aproximativ egale de esteri, alcooli liberi şi acizi liberi. Au fost izolaţi acizi din patru serii omoloage diferite: *a. acizi cu catenă normală* şi număr par de atomi de carbon, de la C_{10} la C_{26}; *b. acizi din seria izo*, cu grupa $CH_3(CH_3)CH$— marginală, de la C_{10} la C_{28}; *c. acizi din seria „ante-izo"*, dextrogiri, cu grupa marginală $C_2H_5(CH_3)CH$—, cu număr impar de atomi de carbon, de la C_9 la C_{31}; *d. α-hidroxi-acizi*, $CH_3(CH_2)_nCHOH$ —COOH, cu număr par de atomi de carbon, de la C_{12} la C_{18}, optic activi.

Alcoolii izolaţi din lanolină aparţin claselor: *a. alcooli cu catenă normală* şi număr par de atomi de carbon, de la C_{18} la C_{26}; *b. alcooli secundari* şi alcooli inferiori optic activi, cu structură încă necunoscută; *c. alcooli din clasa steroidelor* al cărei reprezentant principal, colesterolul, apărînd şi el în lanolină, conţine un schelet cicloalcanic complicat, cu patru cicluri condensate (v. vol. II). Componentele principale ale lanolinei, hidroxicolesterolul şi metacolesterolul (ambele cu structură necunoscută), sînt substanţe hidrofile cu o extraordinară putere de emulsionare pentru apă. Amestecaţi cu vaselină (în proporţie de 5 %), aceşti alcooli sterolici servesc, sub numele de *eucerină*, la fabricarea cremelor cosmetice, prin emulsionare cu apă.

Grăsimi

O clasă de esteri, deosebit de importanţi pentru fiziologia animală şi vegetală şi pentru diferite ramuri ale tehnicii, sînt *esterii glicerinei* sau *grăsimile.*

Alcoolul din grăsimile naturale fiind întotdeauna acelaşi, glicerina, este evident că deosebirile care se observă între diferitele grăsimi se datoresc numai acizilor.

Acizii din grăsimi. Acizii care se găsesc în natură, esterificaţi cu glicerină, sînt acizi *monocarboxilici*, cu *catenă normală* şi *număr par* de atomi de carbon. Excepţie fac: acidul izovalerianic (p. 752) şi cîţiva acizi ciclici (p. 783), care însă nu apar decît în unele grăsimi rare.

Principalii acizi izolaţi din grăsimile naturale

I. *Acizi saturaţi* (*acizi graşi*; v. p. 752) (Chevreul, 1814)

Acidul butiric	(C_4)	$CH_3(CH_2)_2COOH$
Acidul capronic	(C_6)	$CH_3(CH_2)_4COOH$
Acidul caprilic	(C_8)	$CH_3(CH_2)_6COOH$
Acidul caprinic	(C_{10})	$CH_3(CH_2)_8COOH$
Acidul lauric	(C_{12})	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
Acidul miristic	(C_{14})	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Acidul palmitic	(C_{16})	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Acidul stearic	(C_{18})	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Acidul arahic	(C_{20})	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
Acidul behenic	(C_{22})	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$
Acidul lignoceric	(C_{24})	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$

II. *Acizi nesaturați* (v. p. 780)

1. *Cu o dublă legătură*

Acidul dodecenoic	(C_{12})	$CH_3CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Acidul tetradecenoic	(C_{14})	$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Acidul palmitoleic	(C_{16})	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Acidul oleic	(C_{18})	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Acidul petroselic	(C_{18})	$CH_3(CH_2)_{10}CH{=}CH(CH_2)_4COOH$
Acidul eicosenoic (gadoleic)	(C_{20})	$CH_3(CH_2)_9CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Acidul erucic	(C_{22})	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{11}COOH$

2. *Cu două duble legături* (p. 781)

Acidul linolic, (C_{18}), $CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

3. *Cu trei duble legături* (p. 782)

Acidul linolenic, (C_{18}), $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Acidul elaeostearic, (C_{18}), $CH_3(CH_2)_3CH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH(CH_2)_7COOH$

4. *Cu patru duble legături*

Acidul arahidonic, (C_{20}), $CH_3(CH_2)_4(CH{=}CHCH_2)_4CH_2CH_2COOH$

5. *Cu șase duble legături*

Acidul docosahexaenoic, (C_{22}), $CH_3(CH{=}CHCH_2)_6CH_2CH_2COOH$

6. *Cu triple legături* (v. p. 786)

III. *Acizi cu cicluri în catenă* (v. p. 753 și 783)

IV. *Hidroxi- și ceto-acizi*

Acidul ricinoleic, (C_{18}), $CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
Acidul licanic, (C_{18}), $CH_3(CH_2)_3(CH{=}CH)_3(CH_2)_4CO(CH_2)_2COOH$

Pentru *separarea acizilor din grăsimi* se utilizează metodele cele mai diferite, ca: distilarea esterilor metilici, cristalizarea la temperatură joasă, formarea de aducți cu uree (p. 852) și cu dextrine ciclice (v. vol. II), extracție în contra curent și cromatografie, în diferitele ei forme, dar mai ales cromatografie pe hîrtie și cromatografie de gaze a esterilor. Ultima metodă, cea mai recentă, este și cea mai promițătoare dintre toate.

Dintre toți acizii din grăsimile naturale, *acidul oleic* (C_{18}; cu o dublă legătură, 1 Δ) este cel mai răspîndit. În foarte multe grăsimi, acidul oleic reprezintă mai mult de jumătate din totalul greutății acizilor și numai în puține grăsimi el apare în proporție mai mică de 10%; din nici o grăsime cercetată pînă astăzi acidul oleic nu lipsește complet. Alți doi acizi nesaturați sînt, de asemenea, extrem de răspîndiți, dar ei nu apar niciodată în proporție atît de mare ca acidul oleic și se găsesc uneori numai în proporție mică: *acidul linolic* (C_{18}; 2 Δ) și *acidul palmitoleic* (C_{16}; 1 Δ). Acizii nesaturați cu o singură dublă legătură apar în natură în forma *cis* (v. însă o excepție, p. 781). În acizii cu mai multe duble legături, pare, de asemenea, favorizată configurația *cis*.

Dintre acizii saturați, *acidul palmitic* (C_{16}) se bucură de o răspîndire aproape tot atît de mare ca acidul oleic. El nu lipsește din nici o grăsime și în foarte multe grăsimi se găsește în proporție de 15—50% din totalul

acizilor. Mult răspîndiţi, dar de obicei în proporţie mică, sînt apoi *acidul stearic* (C_{18}) şi *acidul miristic* (C_{14}). Acidul stearic apare în proporţie mare (25% sau mai mult) numai în grăsimile de rezervă ale unor mamifere terestre (de ex. în seul de bou şi de oaie) şi în grăsimile unor plante tropicale (cum este untul de cacao). S-a observat că atunci cînd un acid saturat apare în proporţie mare într-o grăsime, el este însoţit, în proporţie mică, de omologul său superior şi de cel inferior. Astfel, grăsimile în care acidul principal este acidul palmitic conţin şi acizii miristic şi stearic; grăsimile în care predomină acidul stearic (de ex. grăsimile din seminţele plantelor tropicale) conţin, de asemenea, acid palmitic şi acid arahic.

Proporţia unui anumit acid, printre acizii unei grăsimi, poate varia în limite largi; ea poate fi mare în unele grăsimi, iar în altele foarte mică sau acidul respectiv poate lipsi. De aceea este util să se grupeze acizii unei grăsimi în două categorii: *acizi principali* şi *secundari*. Se consideră ca acizi principali ai unei grăsimi (după T. P. Hilditch), acizii care se găsesc în proporţie mai mare decît cca. 10% în acea grăsime. (Această proporţie poate părea mică, dar trebuie să se ţină seamă de faptul că unele grăsimi conţin zece acizi diferiţi sau chiar mai mulţi.)

Grăsimile naturale pot fi clasificate pe baza acizilor principali ce le compun. Este interesant că această clasificare coincide cu o clasificare a grăsimilor după provenienţa lor biologică, după cum se va arăta mai departe. Cu alte cuvinte, grăsimile provenite din organisme înrudite biologic prezintă, de multe ori, asemănare chimică.

Pe de altă parte, în multe cazuri, acizii secundari pot fi caracteristici pentru o anumită grupă de grăsimi, cum este de ex. cazul acizilor saturaţi cu molecule mici din lapte sau a acidului palmitoleic din grăsimile mamiferelor terestre superioare (în care apare însă numai în proporţie de 2—3%).

Se observă, în general, că grăsimile vieţuitoarelor inferioare (bacterii, peşti) au o compoziţie diferită de a vieţuitoarelor superioare (plante sau mamifere terestre) şi mult mai complexă.

Caracterizarea sumară a grăsimilor după conţinutul lor în acizi. *Grăsimile plantelor terestre.* Grăsimile din *carnea fructelor* oleaginoase, indiferent de familia botanică, conţin acizii oleic şi palmitic (de ex. 80 % acid oleic, în acizii din uleiul de măsline). Acidul linolic apare frecvent, dar în proporţie mică.

În *grăsimile de rezervă din seminţe*, acizii principali sînt acizii linolic, oleic şi palmitic, în proporţii variabile. Uleiurile de malvacee şi bombacacee conţin cca. 50 % acid linolic şi 20—25 % acid palmitic. Uleiurile din rozacee, compozitee, labiate, linacee, graminee şi alte familii conţin 10—15 % acid palmitic, 30—60 % acid oleic şi 60—30 % acid linolic. Ca exemplu menţionăm uleiul de floarea-soarelui cu cca. 55—65 % acid linolic, 33—36 % acid oleic şi 5—10 % acizi palmitic şi stearic.

Multe alte familii de plante terestre se caracterizează prin aceea că seminţele lor conţin, ca acid principal, pe lîngă acizii menţionaţi mai sus, cîte un acid caracteristic diferit de aceştia. Astfel, seminţele tuturor cruciferelor (de ex. rapiţa) conţin 45—50 % *acid erucic* (C_{22}; 1Δ); seminţele de umbelifere conţin un izomer al acidului oleic, *acidul petroselic* (C_{18}; 1Δ); în unele leguminoase (de ex. în alunele de pămînt, *Arachis hypogaea*) se găseşte *acidul arahic* (C_{20}) şi mici cantităţi de *acid lignoceric* (C_{24}); în timp ce grăsimile cîtorva puţine specii tropicale sînt bogate în acid stearic.

Anumite grăsimi vegetale prezintă o deosebită importanţă industrială tocmai prin acizii caracteristici pe care îi conţin. Astfel, grăsimile din seminţele diverselor specii de palmieri, cu 45—48 % *acid lauric* (C_{12}) şi 16—20 % *acid miristic* (C_{14}), sînt o materie primă mult căutată pentru industria de săpun. Uleiul de in (din *Linum usitatissimum*), cu cca. 45—55 % *acid linolenic*

(C_{18}; 3Δ), 22—30 % *acid linolic* (C_{18}; 2Δ), 15—25 % *acid oleic* (C_{18}; 1Δ) şi 6—10 % *acid palmitic* (C_{16}) este uleiul sicativ cel mai mult utilizat pentru fabricarea de lacuri şi vopsele. Excepţional prin calităţile sale sicative este uleiul de tung, produs de plante crescînd în China *(Aleurites montana* şi *A. fordii)*, care conţin 80 % *acid elaeostearic* (C_{18}; 3Δ conjugate). În sfîrşit, uleiul de ricin are unele proprietăţi speciale, datorită structurii neobişnuite de hidroxi-acid a acidului său principal, *acidul ricinoleic* (C_{18}; 1Δ; HO) apărînd în proporţie de 88 % din totalul acizilor. Astfel, uleiul de ricin are o viscozitate mare, în comparaţie cu alte uleiuri vegetale şi de aceea este utilizat uneori ca lubrifiant. Din cauza prezenţei grupelor HO, uleiul de ricin este solubil în alcool şi insolubil în benzină. Acest ulei dă, prin eliminare de apă, un ulei sicativ de bună calitate cu două duble legături conjugate şi este cea mai bună materie primă pentru fabricarea de uleiuri sulfonate (p. 822)

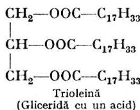
Grăsimile animalelor terestre. Acizii principali din grăsimile animalelor terestre sînt *acidul oleic* (C_{18}; 1Δ) în proporţie de 40—60 % şi *acidul palmitic* (C_{16}) în proporţie de 25—30 %, din totalul acizilor. În unele grăsimi, de ex. la rumegătoare, *acidul stearic* (C_{18}) înlocuieşte o parte substanţială din acidul oleic. Este foarte probabil că acest acid provine din acidul oleic prin hidrogenare. Acizii nesaturaţi C_{16}, C_{20} şi C_{22}, care participă în proporţie mare în compoziţia grăsimilor animalelor acvatice, nu apar decît în cantitate mică (2—3 % în total); numai în grăsimea umană *acidul palmitoleic* (C_{16}; 1Δ) se găseşte în proporţie de cca. 6 %.

Grăsimile de rezervă ale animalelor terestre conţin adesea, dar în proporţie mică, *acid linolic* (C_{18}; 2Δ) (v. p. 781).

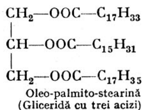
Grăsimile din lapte (25 % acid palmitic şi 35—45 % acid oleic) sînt diferite de grăsimile de rezervă ale animalelor din specia respectivă, prin faptul că proporţia acizilor C_{18} este mai mică, în locul acestor acizi apărînd acizi saturaţi inferiori, C_{12}, C_{10}, C_8, C_6 şi C_4. Astfel, în untul din laptele de vacă se găseşte acid butiric în proporţie de 4 % (în greutate) din totalul acizilor (ceea ce corespunde unei proporţii de cca. 10 moli la suta de moli de acizi totali). Grăsimile din laptele de oaie şi de capră conţin mai puţini acizi C_4 şi C_6, şi mai mulţi C_8 şi C_{10} (cca. 10 moli % din ultimul). Transformarea acizilor C_{18}, în acizi saturaţi inferiori, are loc în glandele mamare, printr-un proces de oxidare şi reducere.

Grăsimile animalelor şi plantelor acvatice. Toate grăsimile, atît vegetale cît şi animale, de origine acvatică, se caracterizează printr-o gamă largă de acizi nesaturaţi, C_{16}, C_{18}, C_{20} şi C_{22} (alături de acizii secundari C_{14} şi C_{24}). Acidul saturat principal este *acidul palmitic* (C_{16}) (12—15 %), alături de acizi C_{14} şi C_{18} în proporţie mică. Printre acizii nesaturaţi predomină acizii din seria C_{18} (30—45 %), dar este foarte caracteristic *acidul palmitoleic* (C_{16}; 1Δ) apărînd în proporţie de 15—20 %. Caracteristică este, de asemenea, apariţia acizilor puternic nesaturaţi din seriile C_{20} şi C_{22}, cu patru, cinci şi şase duble legături în moleculă. Aceşti acizi sînt greu de studiat din cauza uşurinţei cu care se izomerizează. Prin metoda distilării moleculare s-a reuşit să se izoleze *acidul docosahexaenoic* (C_{22}; 6Δ), apărînd în proporţie de 5—10 % în grăsimea peştilor şi mamiferelor marine şi în proporţie mai mică în peştii de apă dulce (E. H. Farmer, 1938). Acidul acesta v. lista, p. 806) dă, prin hidrogenare catalitică, acid behenic (C_{22}), iar cele şase duble legături ale sale nu sînt conjugate (după cum s-a stabilit prin oxidare şi prin determinarea refracţiei moleculare).

Structura gliceridelor. Cei trei hidroxili ai glicerinei pot fi esterificaţi cu un singur acid, de ex. cu acid palmitic sau oleic, cu doi sau trei acizi diferiţi:



Trioleină
(Gliceridă cu un acid)



Oleo-palmito-stearină
(Gliceridă cu trei acizi)

Cele mai multe grăsimi conţin, după cum s-a arătat mai sus, doi sau trei acizi principali şi alţi cîţiva acizi în proporţie mai mică. Aceşti acizi sînt astfel distribuiţi între moleculele de gliceridă, încît rezultă cît mai multe gliceride mixte („principiul repartiţiei uniforme"). Cu alte cuvinte, fiecare moleculă de glicerină tinde spre compoziţia cea mai heterogenă posibilă. Astfel de ex., untul de cacao, care conţine ca acizi principali, în proporţie moleculară aproximativ egală, acizii palmitic, stearic şi oleic, este compus într-o mare proporţie (55%) din oleo-palmito-stearină (v. formula mai sus) şi din oleo-distearină (20%), în timp ce, în această grăsime, nu apar în cantităţi apreciabile tripalmitina, tristearina şi trioleina. Uleiul de măsline, cu tot procentul său mare de acid oleic (80% din totalul acizilor), nu conţine decît cca. 30% trioleină, pe lîngă 45% dioleine cu un acid saturat (palmitic şi stearic) şi 25% linoleo-dioleine.

Seul de bou este compus din următoarele gliceride: 32% oleo-palmito-stearină, 23% palmito-dioleină, 15% oleo-dipalmitină, 11% stearo-dioleină şi 17% gliceride de acizi saturaţi printre care s-a identificat palmito-distearina şi tristearina (T. P. Hilditch).

Oarecare abateri de la regula distribuţiei uniforme se observă la grăsimile de rezervă ale animalelor terestre (de ex. la seurile de bovine şi ovine, bogate în acid stearic) şi la grăsimile din lapte, conţinînd acizi inferiori. Se presupune că unele gliceride din aceste grăsimi au suferit modificări (hidrogenări la dubla legătură, respectiv micşorări de molecule prin oxidări şi hidrogenări; v. mai sus) în stare de molecule definitive, după sinteza lor din glicerină şi acizi.

Repartiţia diferită a acizilor în gliceride explică unele deosebiri între proprietăţile grăsimilor Astfel, untul de cacao şi seul de oaie conţin, ca acizi principali, acizii palmitic, stearic şi oleic în proporţie aproximativ egală şi au totuşi proprietăţi diferite. Astfel, untul de cacao se topeşte la temperatură joasă (34°) şi este sfărîmicios, în timp ce seul, cu punct de topire ridicat (44—49°) este gras la pipăit şi consistent. Comportarea celui dintîi este aceea a unei substanţe unitare, a celui de-al doilea, a unui amestec complex.

Izolarea gliceridelor pure din grăsimi este o operaţie grea, necesitînd tehnici speciale, ca de ex. cristalizări fracţionate la temperaturi foarte scăzute. Se pot obţine informaţii despre structura gliceridelor nesaturate dintr-un amestec, prin oxidare cu permanganat în soluţie de acetonă, ceea ce conduce la o rupere a resturilor de acizi nesaturaţi, în locul dublelor legături. La hidroliza care urmează se obţin, în locul acizilor nesaturaţi originari, acizi dicarboxilici, care se pot doza alături de acizii monocarboxilici proveniţi din gliceridele saturate.

Gliceridele cu un singur acid se sintetizează uşor prin încălzirea glicerinei cu acidul respectiv, la 200°, în prezenţă de acizi minerali şi eventual la presiune redusă, pentru a îndepărta apa formată. Dacă se utilizează, în această sinteză, un amestec de acizi, se formează un amestec complex de gliceride mixte. Au fost, de asemenea, studiate metodele de laborator pentru a obţine gliceride mixte cu o anumită structură definită.

Gliceridele conţinînd două resturi acil marginale diferite posedă un atom de carbon asimetric şi, în consecinţă, pot fi optic active. Grăsimi naturale optic active nu au fost găsite pînă acum, dar au fost preparate asemenea gliceride prin sinteză. Neexistenţa acestor gliceride optic active se datoreşte probabil racemizării lor uşoare, iar aceasta se explică prin migrări intermoleculare şi intramoleculare de grupe acil (v. reacţia de transesterificare, p. 796).

Proprietăţile grăsimilor. 1. Grăsimile obişnuite nu pot fi distilate fără descompunere, nici chiar la presiune redusă. Numai gliceridele acizilor inferiori, cum sînt tributirina sau trilaurina, pot fi distilate, la scară de laborator, în vid înaintat.

2. Gliceridele arată fenomenul curios al „topirii duble". Astfel tristearina pură se topeşte la 71°. Dacă însă o probă de tristearină a fost topită şi apoi solidificată prin răcire bruscă, ea se topeşte întîi la 55°, apoi se solidifică şi se topeşte din nou la 71°. Examinarea atentă a arătat existenţa unui al treilea punct de topire. Fenomenul se datoreşte existenţei a trei forme cristaline polimorfe.

	forma β	forma β′	forma α
	p.t.	p.t.	p.t.
Tripalmitina	65,5°	56,0°	45°
Tristearina	71,5°	65,0°	54,5°
Trioleina	—5,5°	—13°	—32°

Moleculele gliceridelor au, în cristal, o conformaţie extinsă, aşa cum se poate vedea din fig. 73. În formele β (stabilă) şi β′, moleculele gliceridelor sînt înclinate faţă de planurile marginale (la fel ca la acizii liberi; fig. 71, p. 744); în forma α, ele sînt perpendiculare pe aceste planuri.

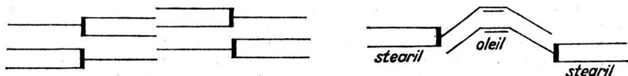


Fig. 73. Aşezarea moleculelor de gliceride în cristale.

Grăsimile naturale fiind amestecuri complicate de gliceride mixte, ele nu se topesc la o temperatură fixă, ci pe un interval mai larg de temperatură, înmuindu-se întîi. Ca şi în cazul altor amestecuri, punctul de topire nu coincide exact cu punctul de solidificare, ci este mai ridicat. Pentru caracterizarea grăsimilor se utilizează, de obicei, punctul de solidificare, care poate fi determinat mai exact.

Unele grăsimi naturale sînt solide, altele lichide la temperatura camerei (uleiuri). Punctele de solidificare variază în limite largi (fiind de —27° la uleiul de in; —18° la uleiul de floarea-soarelui; 19—24° la untul de vacă şi 30—38° la seul de bou).

Punctul de solidificare al unei grăsimi este determinat de natura acizilor care o compun; el este cu atît mai ridicat, cu cît proporţia de acizi saturaţi este mai mare.

Multe grăsimi sînt apreciate, în tehnică, după punctul de solidificare al acizilor graşi. Determinarea se face cu acizii graşi izolaţi prin saponificare, după o metodă standard.

3. Grăsimile se dizolvă uşor în eter, sulfură de carbon, compuşi halogenaţi (tetraclorură de carbon, cloroform, tricloretenă), în hidrocarburi aromatice (benzen, toluen) şi în benzină. Cele solide se dizolvă greu în eter de

petrol; în alcool rece, sînt insolubile (v. însă solubilitatea uleiului de ricin, p. 808).

În apă, grăsimile sînt insolubile; ele pot însă forma dispersii coloide sau emulsii. Acestea se stabilizează prin prezența anumitor substanțe capilar-active, emulgatorii, cum sînt proteinele, săpunul și unii acizi sulfonici, în special în mediu slab alcalin. Emulsiile au mare importanță tehnică. O emulsie naturală de grăsime, stabilizată prin proteine, este laptele.

4. Printre reacțiile grăsimilor, deosebit de importantă este hidroliza sau *saponificarea*, care se poate realiza atît cu acizi cît și cu baze. Dublele legături din acizii nesaturați ai grăsimilor pot fi hidrogenate catalitic și adiționează normal bromul și iodul.

Deosebit de importante sînt reacțiile de autoxidare și polimerizare care stau la baza utilizării anumitor grăsimi vegetale pentru fabricarea de lacuri și vopsele. Din acest punct de vedere, grăsimile vegetale lichide se împart, de obicei, în trei categorii: *uleiuri nesicative*, *semisicative* și *sicative* (v. mai jos „indicele de iod"). Uleiurile nesicative sînt cele mai potrivite pentru scopuri alimentare. Uleiul de floarea-soarelui servește, de asemenea, pe scară mare, în alimentație, dar datorită conținutului său mare în acid linolic este utilizat și ca ulei sicativ, de obicei amestecat cu ulei de in. Acest ulei din urmă, bogat în acid linolenic, este uleiul sicativ cel mai utilizat. (Despre reacțiile chimice respective, v. p.818.)

Pentru caracterizarea chimică a grăsimilor, se folosesc următoarele mărimi determinate analitic:

a. Indice de aciditate. Grăsimile naturale sînt neutre. În timpul prelucrării sau al conservării se formează însă acizi liberi, în cantitate variabilă, prin saponificare sau rîncezire.

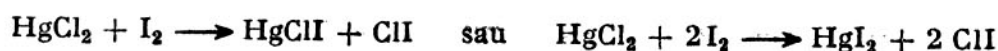
Aceștia se determină prin titrare cu hidroxid de potasiu, în soluție alcoolică. Indicele de aciditate este numărul de miligrame de KOH, neutralizate de un gram de grăsime.

b. Prin *indice de saponificare* se înțelege numărul de miligrame de KOH ce se consumă la saponificarea unui gram de grăsime, atunci cînd aceasta se fierbe cu un exces de hidroxid de potasiu în soluție alcoolică. Trioleina pură are indicele de saponificare 192.

Cum multe grăsimi au un procent mare de acizi C_{18}, ele au indici de saponificare apropiați de 190. Un indice de saponificare mare indică prezența unor acizi cu molecule mici. Astfel, untul are indicele de saponificare în jurul cifrei 226, iar grăsimea din nuca de cocos 245—246. Indici de saponificare mici indică prezența unor acizi mai înalți (de ex. la uleiul de rapiță, indicele de saponificare este 172—174) sau a unor substanțe nesaponificabile.

c. Indicele de iod exprimă, în procente, cantitatea de halogen, calculată ca iod, care se poate adiționa la dublele legături ale unei grăsimi, în anumite condiții de lucru, bine determinate[1]. Indicele de iod este deci o măsură a nesaturării acizilor din grăsime. Cum însă adiția iodului nu este cantitativă, indicele de iod are mai mult o valoare convențională. El este important pentru aprecierea calității uleiurilor sicative: acestea au un indice de iod de peste 130 (uleiul de in între 170 și 180). Pentru comparație vom mai adăuga că triglicerida acidului linolenic, componenta

[1] Cum iodul este prea puțin reactiv, se utilizează fie o soluție de clor-iod, ClI (metoda Wijs), fie o soluție alcoolică de iod și clorură mercurică, în care se formează clor-iod (metoda Hübl):



$$HgCl_2 + I_2 \longrightarrow HgClI + ClI \quad \text{sau} \quad HgCl_2 + 2I_2 \longrightarrow HgI_2 + 2\,ClI$$

principală a uleiului de in, are un indice de iod teoretic de 173,6. Uleiurile nesicative au indici de iod sub 90 (de ex. uleiul de măsline 75—88). Uleiul de floarea-soarelui (semisicativ) are indicele de iod 127—136.

Biochimia grăsimilor. 1. *Clasificare.* Grăsimile fac parte dintr-o vastă grupă de produşi naturali numiţi în chimia biologică *lipide*, caracterizaţi prin rolul esenţial pe care îl joacă, în compoziţia lor, acizii alifatici monocarboxilici superiori. Se disting două subgrupe: *lipidele simple*, cuprinzînd grăsimile şi cerurile, şi *lipidele compuse*, printre care se numără fosfatidele şi cerebrozidele. Uneori se înglobează în clasa lipidelor unii produşi naturali (cum sînt steroidele, carotinoidele şi unele vitamine) care nu au însă decît o singură proprietate comună cu lipidele: insolubilitatea în apă şi solubilitatea în dizolvanţi organici.

2. *Degradarea grăsimilor în organismul animal. a.* Grăsimile sînt un aliment esenţial. Ele au, ca şi hidraţii de carbon, un rol important în producerea de energie. Organismul animal poate face depozite de grăsimi de rezervă.

În cursul digestiei, organismul animal hidrolizează grăsimile, folosindu-se pentru aceasta de enzime, numite *lipaze*. Se găsesc lipaze în salivă, în sucul gastric, pancreatic şi intestinal, precum şi în mai toate organele, deosebit de abundent în ficat. De asemenea, plantele conţin lipaze (fitolipaze), în special în organele bogate în grăsimi, cum sînt seminţele oleaginoase (de ex. seminţele de ricin).

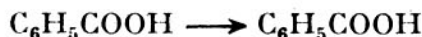
Acizii formaţi prin hidroliza grăsimii, în timpul digestiei, străbat peretele intestinului şi se combină apoi din nou cu glicerină, resintetizînd grăsimi sau fosfatide.

b. Acizii din grăsimi sînt oxidaţi în organismul animal pînă la bioxid de carbon şi apă. Se cunosc astăzi toate stadiile intermediare ale acestui proces complicat. Primul atac decurge prin *oxidare în poziţie* β faţă de grupa carboxil. Acidul β-cetonic ce ia naştere astfel se desface, printr-un proces hidrolitic, într-un nou acid şi acid acetic:

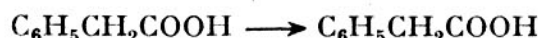
$$RCH_2CH_2COOH \xrightarrow{\text{oxid. } \beta} RCOCH_2COOH \xrightarrow{+H_2O} RCOOH + CH_3COOH$$

Noul acid format suferă o oxidare similară, pînă se ajunge la *acidul acetilacetic*, CH_3COCH_2COOH. Acesta este oxidat în ţesuturi, în special în muşchi, pînă la CO_2 şi H_2O.

Vom menţiona cîteva dintre dovezile experimentale pe care se bazează mecanismul oxidării β. Dacă se introduc, în hrana unui animal, omologi ai acidului benzoic de tipul indicat mai departe, se izolează din urina animalului fie acid benzoic, fie acid fenilacetic (combinaţi cu glicocol, ca amide), după cum catena laterală conţine un număr impar sau par de atomi de carbon (F. Knoop, 1905):



$$C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_5COOH$$



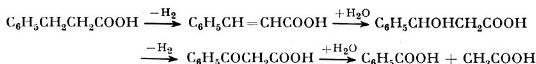
$$C_6H_5CH_2COOH \longrightarrow C_6H_5CH_2COOH$$

$$C_6H_5CH_2CH_2COOH \longrightarrow C_6H_5COOH$$

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2COOH \longrightarrow C_6H_5CH_2COOH$$

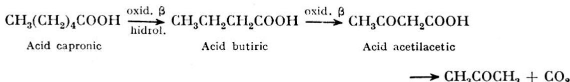
$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2COOH \longrightarrow C_6H_5COOH$$

Prin încercări similare, pornind de la diferiții intermediari formulați mai jos, s-a dovedit că reacția trece prin următoarele faze (H. D. Dakin):



$$C_6H_5CH_2CH_2COOH \xrightarrow{-H_2} C_6H_5CH{=}CHCOOH \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5CHOHCH_2COOH \xrightarrow{-H_2} C_6H_5COCH_2COOH \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5COOH + CH_3COOH$$

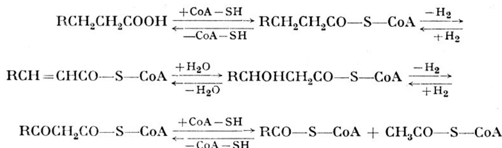
Mai instructive, fiind mai apropiate de condițiile fiziologice normale, sînt încercările de perfuzie printr-un ficat proaspăt preluat de la un animal. Acizii cu număr par de atomi de carbon, C_4, C_6, C_8 și C_{10}, dau, în aceste condiții, acetonă în cantitate relativ mare; acizii cu număr impar dau acid propionic (C_3) (G. Embden). Acetona provine din acid acetilacetic prin decarboxilare, o reacție care decurge spontan și ușor, fără intervenția unei enzime:



$$\underset{\text{Acid capronic}}{CH_3(CH_2)_4COOH} \xrightarrow[\text{hidrol.}]{\text{oxid. }\beta} \underset{\text{Acid butiric}}{CH_3CH_2CH_2COOH} \xrightarrow{\text{oxid. }\beta} \underset{\text{Acid acetilacetic}}{CH_3COCH_2COOH} \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2$$

În oxidarea β, joacă un rol esențial un sistem enzimatic numit *coenzima A* (F. Lipmann, F. Lynen, S. Ochoa; 1950—1953). Coenzima A conține o grupă sulfhidril, SH, la marginea unei molecule mai complicate (v. vol. II) și va fi formulată aici CoA—SH.

Diferitele faze ale oxidării β pot fi astfel redate:



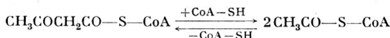
$$RCH_2CH_2COOH \underset{-CoA-SH}{\overset{+CoA-SH}{\rightleftharpoons}} RCH_2CH_2CO{-}S{-}CoA \underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\rightleftharpoons}}$$

$$RCH{=}CHCO{-}S{-}CoA \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} RCHOHCH_2CO{-}S{-}CoA \underset{+H_2}{\overset{-H_2}{\rightleftharpoons}}$$

$$RCOCH_2CO{-}S{-}CoA \underset{-CoA-SH}{\overset{+CoA-SH}{\rightleftharpoons}} RCO{-}S{-}CoA + CH_3CO{-}S{-}CoA$$

Toate enzimele care produc aceste eliminări și adiții de hidrogen și de apă sînt astăzi bine cunoscute.

Prin repetarea acestui proces se desprind succesiv din acidul gras inițial molecule de acetil-coenzimă A, $CH_3CO{-}S{-}CoA$, ajungîndu-se la sfîrșit la aceto-acetil-coenzimă A, $CH_3COCH_2CO{-}S{-}CoA$. Acest compus dă în parte, prin hidroliză cu ajutorul unei enzime, acid acetilacetic liber, în parte se desface în două molecule de acetil-coenzimă A:



$$CH_3COCH_2CO{-}S{-}CoA \underset{-CoA-SH}{\overset{+CoA-SH}{\rightleftharpoons}} 2\,CH_3CO{-}S{-}CoA$$

Acetil-coenzima A ajunge pe calea sîngelui în țesuturi unde este implicată în procesul normal de degradare oxidativă a hidraților de carbon (glicogenului) în care se formează de asemenea acetil-coenzimă A. Compusul acesta se combină cu un intermediar al acestui proces (acidul oxalilacetic) și dă acid citric (v. vol. II, „Glicoliza"). Produșii finali de oxidare ai restului acetil sînt CO_2 și H_2O.

Aceste procese oxidative sînt folosite de organism pentru producere de energie.

În cazul bolii numită diabet, degradarea oxidativă normală a glicogenului este împiedicată într-o măsură mai mare sau mai mică. În sînge se acumulează, pe de o parte glucoză, pe de altă parte acid acetilacetic, provenit din oxidarea incompletă a grăsimilor în ficat. Acidul acetilacetic nu se poate oxida, fiindcă oxidarea glucozei de care depinde acest proces este inhibată. De aceea, acidul acetilacetic atinge în sînge concentrații mult mai mari decît cele normale (foarte mici) și el se decarboxilează în modul indicat mai sus, dînd acetonă (acidoză). Aceasta poate ajunge la concentrații mari și se elimină prin urină (acetonurie), alături de glucoza neoxidată (glucozurie).

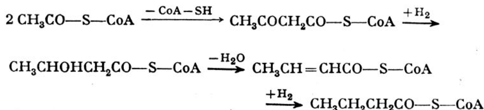
Acizii cu număr impar de atomi de carbon se oxidează în organism în mod similar, dar produsul final este acidul propionic. Acesta trece prin oxidare în acid lactic și acid piruvic, adică în produși normali ai degradării hidraților de carbon în organismul animal. De aceea, în alimentația bolnavilor de diabet se utilizează grăsimi sintetice cu acizi cu număr impar de atomi de carbon.

3. *Sinteza grăsimilor în organismele vii.* Produsul asimilației bioxidului de carbon în plante este un hidrat de carbon, amidonul. Acesta servește plantei ca materie primă pentru sinteza tuturor celorlalte substanțe organice, inclusiv a grăsimilor. Organismul animal sintetizează, de asemenea, grăsimi din hidrați de carbon, după cum se constată din experiențe de nutriție a unor animale, cu alimente bogate în hidrați de carbon, dar sărace în grăsimi.

Formarea glicerinei din hidrați de carbon este ușor de înțeles, din cauza înrudirii structurale dintre acești compuși; mecanismul sintezei acizilor grași a fost lămurit abia recent.

Din faptul că moleculele acizilor din grăsimi conțin un număr par de atomi de carbon, s-a bănuit încă demult că aceștia provin dintr-un intermediar cu molecule compuse din doi atomi de carbon. S-a dovedit, prin folosirea de elemente trasoare, că acest intermediar este acidul acetic. Tratînd soluții de $^{14}CH_3COONa$, *in vitro*, cu felii de ficat, rinichi, inimă, splină, glandă mamară etc. s-au obținut acizi grași superiori conținînd ^{14}C. Pe de altă parte, este știut că acidul acetic este un produs normal de degradare oxidativă a hidraților de carbon în organismul animal. Tratînd glucoză-^{14}C, cu felii de organe, s-au obținut grăsimi cu izotopul ^{14}C în moleculele acizilor lor, dovedindu-se astfel că grăsimile provin din hidrați de carbon.

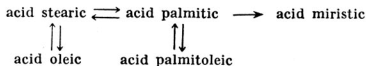
Sinteza acizilor superiori pornește de la acetil-coenzimă A („acid acetic activat") și urmează următoarea cale:



Butiril-coenzima A, astfel formată, reacționează cu o nouă moleculă de acetil-coenzimă A, dînd capronil-coenzima A. Prin repetarea de opt ori a acestor cicluri se ajunge la stearil-coenzima A.

După cum se vede, sinteza acizilor superiori, în organismul animal, urmează exact calea inversă a procesului de degradare descris mai sus.

S-a mai dovedit, prin încorporare de $^{14}CH_3COO^-$, că acidul palmitic își lungește catena la grupa COOH, dînd acid stearic. Prin folosire de izotopi s-a stabilit apoi că pot avea loc reacțiile:



Se știe mai demult că animalele superioare nu pot sintetiza anumiți acizi nesaturați, cum este acidul linolic. Grăsimea de rezervă a acestor animale (de ex. a porcului) conține mici cantități de acid linolic (C_{18}; 2Δ) care provine din grăsimi vegetale conținute în hrană și este încorpo-

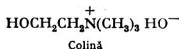
rat ca atare în grăsimea animalului (la fel pot fi încorporați și alți acizi din hrană). Lipsa acidului linolic din hrana acestor animale se manifestă prin anumite tulburări caracteristice.

4. *Rîncezirea grăsimilor.* La conservarea grăsimilor, în prezența aerului, au loc transformări care se manifestă prin creșterea acidității, prin apariția unui miros și unui gust iute, neplăcut, sau prin ambele aceste efecte.

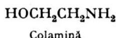
Un tip obișnuit de rîncezire, *rîncezirea hidrolitică*, se produce în prezența umezelii și a lipazelor. Sînt expuse acestui gen de rîncezire mai ales grăsimile vegetale, nerafinate, precum și uleiurile de pește, brute, bogate în lipaze. Prin hidroliză se formează acizi liberi, ceea ce se constată prin mărirea indicelui de aciditate. Rîncezirea hidrolitică este mult favorizată de mucegaiuri *(Penicillium, Aspergillus)* producătoare de lipaze.

Se cunosc două forme de *rîncezire oxidativă*. Una este o oxidare β, avînd loc după mecanismul expus mai sus, sub influența enzimelor produse de mucegaiuri. În acest proces se formează metil-cetone, R—CO—CH_3, care provin, prin decarboxilare, din acizii β-cetonici formați primar, R—CO—CH_2—COOH. Cetonele C_8—C_{12} au un miros deosebit de puternic și neplăcut. Mult mai frecventă este rîncezirea prin autoxidarea acizilor nesaturați, după mecanismul descris mai departe în cazul uleiurilor sicative. În acest proces se formează întîi hidroperoxizi ce pot fi puși în evidență cu ioni de iod și apoi aldehide și acizi cu molecule de mărime mijlocie, urît mirositoare, ce provin fără îndoială din acizi nesaturați, prin ruperea oxidativă a moleculelor lor. Procesul acesta este accelerat de lumină și poate fi împiedicat prin adăugare de inhibitori (antioxidanți).

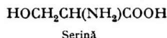
Fosfatide. Sub numele de *fosfatide* se cuprind acele lipide care dau prin hidroliză, în afară de glicerină și de acizi monocarboxilici superiori, acid fosforic și un amino-alcool. Se disting două clase de fosfatide, *lecitinele* și *cefalinele*, care se deosebesc prin amino-alcoolul lor: *colină*, în cazul lecitinelor, *colamină* (etanolamină) în cazul cefalinelor. În unele cefaline s-a găsit, în loc de colamină, un hidroxi-amino-acid, *serina* (se va observa că serina poate trece, prin decarboxilare, în colamină):



Colină

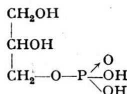


Colamină

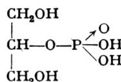


Serină

Hidroliza parțială a fosfatidelor, cu hidroxid de bariu, duce la un amestec de acizi α- și β-glicerinfosforici:



Acid α-glicerinfosforic

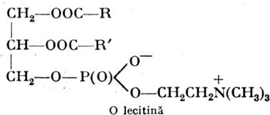


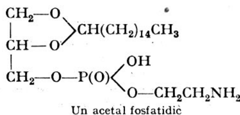
Acid β-glicerinfosforic

Acidul α-glicerinfosforic conține un atom de carbon asimetric și este optic activ (optic active sînt și fosfatidele naturale). Acidul β-glicerinfosforic este un produs secundar ce se formează, în cursul hidrolizei, prin izomerizare.

În fosfatidele naturale, cei doi hidroxili ce mai rămîn glicerinei sînt esterificați cu acizii obișnuiți din grăsimi, ca de ex. acizii palmitic, stearic,

oleic, linolic, dar se întîlnesc şi acizi de un tip special, cum este *acidul arahidonic*, $C_{20}H_{32}O_2$, cu patru duble legături în moleculă (p. 806). Amino-alcoolul este legat ca ester de acidul fosforic:


O lecitină


Un acetal fosfatidic

Fosfatidele sînt mult răspîndite în plante şi în animale, mai ales în gălbenuşul de ou (lekithos), creier, inimă şi ficat, iar în cantităţi mici în seminţele oleaginoase, cum sînt cele de rapiţă şi de soia.

Fosfatidele nu pot fi obţinute cristalizate, ci sînt substanţe de consistenţa cerii, albe, higroscopice. Lecitinele sînt solubile în alcool şi în eter, cefalinele numai în eter. Fosfatidele formează soluţii coloide în apă, datorită caracterului lor de *ioni bipolari* (amfioni). Fosfatidele sînt agenţi cu activitate superficială, adică au proprietatea de a se acumula pe suprafeţele de separare dintre apă şi alte lichide. Prin aceasta ele joacă un rol important de regulatori ai permeabilităţii membranelor celulare. De asemenea contribuie la transportul grăsimilor în organismul animal, probabil şi la formarea grăsimii din lapte, în glanda mamară şi la transmiterea excitaţiei nervoase. Fosfatidele de tipul descris mai sus sînt hidrolizate de enzime numite *lecitinaze*.

Interesanţi sînt *acetalii fosfatidici* (sau plasmalogenii) care însoţesc fosfatidele în multe organe şi care dau, prin hidroliză acidă, aldehide superioare (de ex. aldehidele palmitică şi stearică).

Tehnologia grăsimilor. 1. *Izolarea şi rafinarea.* Grăsimile vegetale din seminţe şi fructe cărnoase (măsline) se obţin prin presare la rece sau la cald sau prin extragere cu dizolvanţi (benzină, tetraclorură de carbon, tricloretenă). Acest procedeu din urmă permite o izolare mai completă a grăsimii. Grăsimile animale se izolează prin topirea ţesuturilor în care sînt conţinute şi numai rar prin extragere (grăsime de oase, extrasă cu benzină).

Grăsimile brute conţin unele impurităţi, suspendate sau dizolvate, care alterează gustul sau sînt supărătoare în diversele întrebuinţări tehnice. De aceea, grăsimile destinate a servi ca alimente şi cele mai multe dintre grăsimile utilizate pentru scopuri tehnice trebuie supuse unor operaţii de purificare, înainte de întrebuinţare. Excepţie fac numai grăsimile animale obţinute prin topire din materiale pure, anume alese, sau unele uleiuri fabricate prin stoarcere (incompletă) la rece.

În primul rînd trebuie îndepătate impurităţile suspendate, praf etc., care se găsesc în orice grăsime. Aceasta se realizează prin decantare sau, mai bine, prin filtrare. Rafinarea propriu-zisă, care urmează, are scopul: *a.* de a îndepărta unele substanţe dizolvate coloid: proteine, mucine şi fosfatide, de cele mai multe ori nedefinite şi cuprinse sub denumirea de *materii mucilaginoase* (desmucilaginare); *b.* de a îndepărta acizii liberi din grăsime (neutralizare); *c.* de a îndepărta coloranţii (decolorare, albire); *d.* de a îndepărta substanţele volatile cu molecule mai mici, hidrocarburi, aldehide sau cetone, care dau grăsimii miros şi gust neplăcut (dezodorizare).

Îndepărtarea materiilor mucilaginoase se realizează prin tratarea grăsimii cu mici cantităţi de acid sulfuric concentrat, care produce o coagulare şi o carbonizare a materiilor coloide suspendate.

Neutralizarea grăsimii se face prin tratare cu hidroxid de sodiu. Se formează un săpun de sodiu (soap-stok) care antrenează, depunîndu-se, și substanțele coloide.

Pentru decolorare se întrebuințează pămînturi decolorante (pămînt de Florida, hidrosilicați de aluminiu și magneziu naturali, activați prin tratare cu acizi minerali) sau cărbune activ, care adsorb, pe suprafața lor, substanțele colorante nedefinite. Dezodorizarea se îndeplinește prin tratarea uleiului cu vapori de apă supraîncălziți, de 180—250°, care antrenează materiile volatile mirositoare.

2. *Grăsimi comestibile.* Dintre toate întrebuințările grăsimilor, cea mai importantă este în alimentație. Grăsimile animale obținute prin topire sînt, în general, suficient de pure și nu necesită nici o rafinare. Uleiurile vegetale se supun unei rafinări prin metodele expuse mai sus sau, după necesitate, numai prin unele dintre ele.

Untul artificial sau *margarina* este o emulsie de grăsime vegetală sau animală în lapte de obicei smîntînit, avînd aspectul, consistența, mirosul și gustul untului natural. Grăsimile întrebuințate la fabricarea margarinei sînt fie de origine animală (seu moale obținut prin presare la temperatură joasă, „premier jus"), fie de origine vegetală, în special grăsimi solide tropicale, cum sînt cele de cocos și de palmier, fie grăsimi hidrogenate.

„Solidificarea" (hidrogenarea) grăsimilor. Cele mai multe dintre grăsimile naturale sînt lichide și de aceea nu se pot întrebuința direct pentru fabricarea margarinei și a săpunului. Prin hidrogenarea catalitică a dublelor legături din acizii grăsimilor lichide, aceștia se transformă în acizi saturați și totodată se ridică și punctele de topire ale grăsimilor. Ca materii prime servesc uleiurile animale lichide, cum sînt uleiurile urît mirositoare de pește sau de mamifere marine și uleiurile vegetale, de bumbac, de arahide, de rapiță etc., nesaturate. Prin hidrogenare dispar mirosul și culoarea închisă. Catalizatorul întrebuințat este nichelul, obținut prin reducerea oxidului. Hidrogenarea se realizează în fază lichidă, la 160—200° și la 2—15 at. Hidrogenarea se poate duce pînă la dispariția completă a dublelor legături; în practică se oprește însă atunci cînd produsul are saturarea dorită, care se controlează în timpul operației, prin punctul de topire și indicele de iod. Grăsimile hidrogenate se aseamănă în totul cu cele solide naturale.

3. *Uleiurile sicative.* Cele mai răspîndite vopsele și lacuri au la bază o grăsime lichidă, sicativă: uleiul de in (din *Linum usitatissimum*) sau, mai rar, uleiul de cînepă sau chiar uleiul de floarea-soarelui. Printre puținele uleiuri de plante exotice, folosite în acest scop, vom menționa, din cauza proprietăților sale remarcabile, numai uleiul de tung sau ulei de lemn chinezesc (v. p.782).

În strat subțire, uleiurile sicative se întăresc după cîtva timp, formînd un film lucios, elastic, insolubil în benzină și în alți dizolvanți organici și rezistent la intemperii.

Fenomenul acesta de „uscare" este mult accelerat, dacă uleiul este supus, în prealabil, unuia din următoarele tratamente.

Uleiul de in „fiert" se fabrică prin încălzirea uleiului de in, la 250—300°, cu mici cantități de oxizi de cobalt, mangan sau plumb (cu activitate descrescîndă în ordinea de mai sus), care saponifică o mică parte din ulei, formînd săpunuri solubile în ulei. Cum acest procedeu are ca rezultat o închidere a culorii, din cauza temperaturii prea înalte, s-a modificat modul de lucru, și anume se prepară mai întîi, într-o operație separată, sărurile metalelor de mai sus cu acidul linolenic, cu acizii din rășini naturale (colofoniu) sau cu acizi naftenici, iar aceste săruri, numite *sicativi*, se dizolvă apoi în ulei, la temperatura de 120—160°.

Sub numele de *standoele* se utilizează, mai ales pentru fabricarea cernelii de tipar, uleiuri de in încălzite la cca. 300°, fără catalizatori, în vase închise, din care se gonește aerul cu CO_2. Uleiurile acestea au o culoare deschisă, o viscozitate mai mare și o bună tendință de uscare.

Formarea filmului protector insolubil. Proprietatea grăsimilor lichide de a se usca, sicativitatea, este funcție de conținutul acestor grăsimi în acizi nesaturați și anume ea nu apare decît la uleiurile care au un conținut mai mare în acizi cu două sau trei duble legături, cum sînt acizii

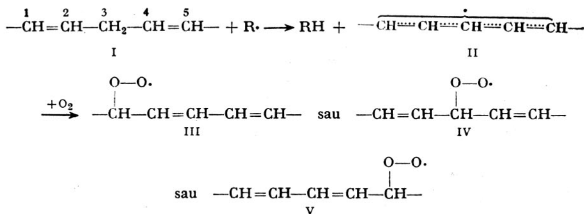
inolic, linolenic sau elaeostearic. Proprietăţile filmului obţinut (compus dintr-un polimer oxidat, numit *oxină* sau *linoxină*), anume marea sa rezistenţă mecanică şi insolubilitatea sa, sînt semne evidente ale formării unor macromolecule tridimensionale, rezultate din reacţii de polimerizare. S-au stabilit greutăţi moleculare de ordinul 25 000—50 000.

În fenomenul „uscării" uleiului joacă un rol însemnat oxigenul din aer, care este absorbit la început cu lăcomie. Un ulei de in, cu 0,1% sicativ de cobalt, absoarbe în 14 zile o cantitate de oxigen egală cu 40% din propria sa greutate, ceea ce echivalează cu 8 atomi de oxigen pentru o catenă de acid C_{18}. Din aceştia, 4—5 atomi de oxigen rămîn în film, care are, după cîteva zile, o compoziţie aproape constantă, $C_{19}H_{32}O_{6,3}$ (raportată la o moleculă de acid şi 1/3 moleculă de glicerină).

În perioada în care se absoarbe oxigenul (40%) se elimină cca. 30% produşi volatili, care au fost captaţi în reactivi adecvaţi şi analizaţi. S-au identificat H_2O, CO_2, aldehide (mai ales aldehida propionică) şi acizi (mai ales acidul formic), precum şi aldehide şi cetone mai înalte, în urme, cărora se datoreşte mirosul uleiului în timpul uscării.

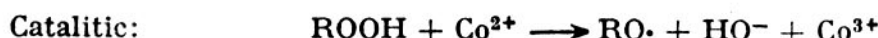
Din faptul că uleiul de tung se usucă mai repede şi dă filme mai rezistente decît uleiul de in, s-a dedus că poziţia conjugată a dublelor legături din acidul elaeostearic, care stă la baza uleiului de tung, este mult favorabilă polimerizării, faţă de poziţia izolată a dublelor legături din acidul linolenic al uleiului de in. Se admite că în timpul tratamentelor termice la care se supune uleiul de in, se produce o migrare parţială a dublelor legături din poziţiile izolate în poziţii conjugate, explicîndu-se astfel acţiunea favorabilă a tratamentului termic. (Totodată, la fabricarea standoelului se produce şi o polimerizare parţială, ceea ce se recunoaşte din creşterea viscozităţii.

Mecanismul „uscării" uleiurilor sicative. Deosebit de interesantă este observaţia că esterul etilic al acidului linolic, posedînd duble legături izolate (v. formula p.806), se transformă prin autoxidare într-un produs cu duble legături conjugate, după cum se constată din spectrul de absorbţie (J. L. Bolland). Conform mecanismului general al reacţiilor înlănţuite, un radical iniţial provoacă extragerea unui atom de hidrogen din poziţia alilică, deosebit de reactivă (adică de la grupa CH_2, dintre cele două duble legături) şi dă un radical liber conjugat II, de acelaşi tip cu radicalul alil (p. 378). Acesta se poate lega cu molecula de oxigen în poziţiile 1, 3 sau 5, dînd radicali peroxidici III, IV sau V. În realitate, poziţiile 1 şi 5 vor fi preferate faţă de poziţia 3, căci radicalii hidroperoxidici III şi V conţin duble legături conjugate, spre deosebire de IV cu duble legături izolate şi, după cum se ştie, sistemele conjugate sînt mai stabile:

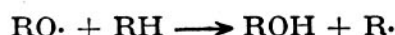


Radicalul peroxidic III sau V reacţionează cu esterul acidului linolic I, la fel cum reacţionează R· şi dă un nou radical conjugat II, continuîndu-se astfel lanţul de reacţii. Totodată, radicalii peroxidici III sau V se transformă în *hidroperoxizi* de tipul R—O—OH. Aceşti hidroperoxizi se pot rupe termic sau catalitic în cîte doi radicali, RO· sau HO·, explicîndu-se astfel mersul autocatalitic al reacţiei de autoxidare:

Termic:

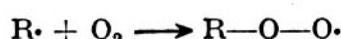
Catalitic: 

Noii radicali formaţi acţionează asupra resturilor de acizi nesaturaţi (RH) prin extragere de hidrogen. Radicalii ce iau naştere se stabilizează, într-o mare măsură, prin dimerizare:

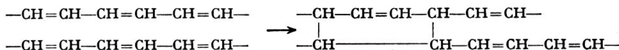


Rezultatul este în realitate o polimerizare, fiindcă o moleculă de gliceridă conţine trei resturi de acid superior nesaturat.

În afară de polimeri cu legături C—C (cum este R—R formulat mai sus), au mai fost identificate în filmul polimer şi legături C—O—O—C şi C—O—C, între resturi de acizi superiori. Primele se recunosc prin ruperea lor uşoară la hidrogenare, cele din urmă prin rupere cu acid iodhidric. (Aceste studii s-au făcut cu linoleat de metil.) Formarea acestor polimeri se explică prin reacţii radicalice obişnuite. Întregul proces se poate formula:



Pe de altă parte s-a stabilit că acizii nesaturaţi cu duble legături conjugate se mai polimerizează şi prin mecanismul sintezei dien (E. H. Farmer, 1940). În cazul esterului metilic al acidului elaeostearic, reacţia de dimerizare se va formula deci:



Într-adevăr, dimerul acestui ester, oxidat energic, dă acid benzen-1,2,3,4-tetracarboxilic (acid prehnitic). Acelaşi acid aromatic se formează, dar cu randament mai mic, prin oxidarea dimerilor obţinuţi din esterii metilici ai acizilor linolic şi linolenic.

Linoleumul se fabrică prin încălzirea, însoţită de suflare de aer, a uleiului de in. Polimerul oxidat, linoxina, obţinut sub forma unei mase plastice cu mare rezistenţă mecanică, se amestecă apoi cu substanţe inerte şi se aplică pe pînză.

4. *Lubrefianţi.* Uleiurile vegetale pure se întrebuinţează ca *uleiuri de uns* numai pe scară redusă. Grăsimile, de obicei animale (seu), servesc însă la fabricarea *unsorilor consistente* (săpunuri de calciu, sodiu sau aluminiu, emulsionate în uleiuri minerale). Se utilizează şi unsori consistente pe bază de săpun de litiu, mult mai rezistente la apă.

Vom mai menţiona importantele utilizări ale grăsimilor pentru scopuri farmaceutice şi cosmetice, la tăbăcirea pielii şi la fabricarea factisului întrebuinţat în industria cauciucului.

5. *Fabricarea glicerinei.* Materiile prime folosite sînt grăsimi solide, anume: seul, grăsimea din oase, grăsimi vegetale, cum sînt untul de cocos sau de palmier, şi grăsimi hidrogenate. În tehnică se utilizează pentru hidroliza (scindarea) grăsimilor mai ales *scindarea în autoclavă*. Aceasta constă în încălzirea grăsimii cu apă şi mici cantităţi (cca. 0,6 %) de oxid de zinc, uneori cu un adaos de zinc metalic în pulbere, care are scopul de a produce acizi de culoare mai deschisă. Oxidul de zinc formează cu acizii din grăsime un săpun care emulsionează grăsimea şi catalizează hidroliza. Încălzirea se face la 140—150° şi 7—8 at, cca. 8 ore. După hidroliză se separă apa, în care se află glicerina, iar acizii se spală cu acid diluat pentru a descompune săpunurile de zinc.

Glicerina (v. şi p. 462) se izolează de preferinţă din apele rămase de la procedeele de scindare ale grăsimilor, descrise mai sus. Acestea nu conţin, în afară de glicerină, decît puţine impurităţi. Se poate izola însă glicerină şi din leşiile de la fabricarea săpunului prin saponificare alcalină. După ce se îndepărtează o parte din impurităţi cu var sau cu acid sulfuric, după caz, se concentrează apele, de obicei în vid, pînă se obţine o glicerină tehnică de 80—85 %. Aceasta se decolorează cu cărbune activ şi este astfel destul de pură pentru multe întrebuinţări. Pentru altele, în special pentru fabricarea nitroglicerinei (p. 505), este necesar să se distile produsul în vid.

Săpunuri. Sărurile acizilor din grăsimi, săpunurile, au numeroase aplicaţii. Cel mai mult se fabrică şi se utilizează *săpunul de sodiu.*

a. Materii prime. Pentru fabricarea săpunului pot servi grăsimile cele mai diverse. Grăsimile solide, bogate în acizi saturaţi, cum sînt seul de bou sau de oaie, grăsimile de cocos sau de palmier şi grăsimile hidrogenate dau săpunuri tari; grăsimile lichide dau săpunuri cu atît mai moi, cu cît au un conţinut mai mare în acizi nesaturaţi. Uleiurile vegetale lichide se utilizează la fabricarea de săpun, de obicei în amestec cu grăsimi solide sau hidrogenate. Un conţinut prea mare în acid stearic (C_{18}) micşorează solubilitatea şi puterea de spumegare. Dimpotrivă, acidul lauric (C_{12}) dă naştere unui săpun ce spumegă abundent; de aceea, în săpunurile bune, se adaugă grăsimi de cocos sau de palmier, bogate în acest acid. Acidul oleic dă, de asemenea, un săpun de bună calitate.

b. Fabricarea săpunului. În procedeul obişnuit de fabricare a săpunului se încălzeşte grăsimea, cu aburi introduşi direct, la 100°, şi se adaugă soluţia de hidroxid de sodiu, la început în mici porţiuni, pentru a obţine o emulsie; aceasta se saponifică mai repede (12—24 ore) decît amestecul neomogen al grăsimii cu soluţia apoasă a întregii cantităţi de sodă. Îndată ce se formează săpun, în concentraţie apreciabilă în acest amestec, viteza de reacţie creşte brusc, fiindcă săpunul topit este un bun dizolvant atît pentru grăsime cît şi pentru hidroxidul de sodiu şi reacţia are loc, către sfîrşitul procesului, în soluţie omogenă de săpun.

Produsul astfel obţinut, numit în tehnică *săpun-clei*, conţine toată glicerina, rezultată din reacţia de saponificare, şi multă apă. Prin adăugarea unei soluţii concentrate de clorură de sodiu se separă *săpunul-miez*, topit, la fund rămînînd un strat apos, care conţine glicerina. (Acesta poate fi utilizat la fabricarea glicerinei, dar pentru această fabricaţie este mult mai avantajos să se facă scindarea grăsimii prin procedeul în autoclavă; acizii graşi obţinuţi pot fi apoi transformaţi în săpun, prin neutralizare cu hidroxid şi chiar cu carbonat de sodiu.) Săpunul miez conţine 62—64 % acizi graşi şi el poate fi utilizat ca săpun de rufe. Pentru fabricarea săpunului de toaletă, săpunul miez (obţinut din grăsimi mai pure) se usucă pînă ce conţinutul în acizi atinge 80—85 %, apoi i se înglobează un parfum şi se presează în bucăţi. Adesea se adaugă în săpunul de rufe, pentru ieftinire, colofoniu (conţinînd acid abietic) sau silicat de sodiu.

c. Proprietăţile săpunurilor şi ale soluţiilor lor au fost studiate deosebit de intens, din cauza marelui interes practic al problemei. S-a constatat că sărurile acizilor, cu molecule mai mari decît aprox. C_6, arată unele proprietăţi prin care se deosebesc în mod caracteristic de sărurile acizilor cu molecule mai mici, de ex. acetatul de sodiu. Aceste proprietăţi specifice, de săpunuri, sînt deosebit de marcate la sărurile acizilor C_{12}—C_{18}.

Astfel, soluțiile de săpun, chiar diluate, au o tensiune superficială mult mai mică decît apa curată (72 dyn/cm, la apa de 25°; 25—30 dyn/cm la sărurile de sodiu ale acizilor lauric, palmitic și oleic). Viscozitatea soluțiilor diluate de săpun nu diferă mult de aceea a apei; ea crește însă foarte mult la soluțiile concentrate, care pot ajunge pînă la consistența de gel. Conductibilitatea electrică (echivalentă) a soluțiilor foarte diluate (sub $n/1000$) de săpun arată o comportare normală, ea scăzînd puțin și continuu, cu creșterea concentrației, la fel ca în cazul altor electroliți. Cînd concentrația trece de o anumită valoare (între $n/1000$ și $n/100$, după natura acidului din săpun), conductibilitatea scade brusc.

Această comportare (inclusiv măsurătorile de presiune osmotică) arată că, în soluții foarte diluate, săpunurile sînt dizolvate sub formă de ioni individuali, $RCOO^-$ și Na^+; cînd concentrația depășește un anumit prag, anionii se împreună însă în număr mare, formînd particule coloidale de asociație sau *miceli* (J. W. McBain; G. S. Hartley, 1951). În soluții concentrate de săpun, asociația aceasta merge atît de departe încît soluția capătă o structură fibroasă macroscopică („cristale lichide"), devenind anizotropică. Soluțiile de acest fel dau naștere la interferențe de raze X, ca și cristalele. S-a putut stabili astfel, de ex. în cazul oleatului și a lauratului de sodiu, că moleculele de acid sînt așezate paralel, la distanță de 4,4 Å, formînd straturi duble, cu planurile de metili față în față și planurile de carboxili îndreptate spre apă. Mai multe asemenea straturi duble de anioni de săpun se asociază în modul indicat în fig. 74, lăsînd între planurile de carboxili straturi relativ groase de apă, în care se acumulează majoritatea ionilor de sodiu. Catenele hidrocarbonate ale moleculelor de acid sînt unite între ele prin forțe van der Waals.

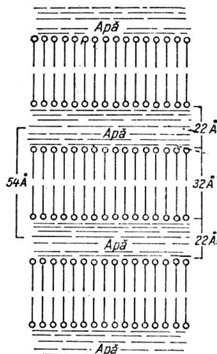


Fig. 74. Miceli de laurat de sodiu în soluție apoasă 15%.

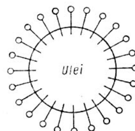


Fig. 75. Particulă dintr-o emulsie de ulei în apă, stabilizată prin adsorbție de molecule de săpun cu grupele CO_2^- spre exterior.

d. Puterea de spălare. Săpunurile se caracterizează prin aceea că moleculele lor, de formă alungită, posedă la una din margini o grupă polară, hidrofilă, în timp ce restul hidrocarbonat al moleculei este hidrofob. Datorită acestei structuri, moleculele de săpun, sau mai exact anionii lor, au tendința de a se acumula la suprafața despărțitoare a soluției față de mediul înconjurător, orientîndu-se cu grupa COO^- înspre apă. Această proprietate conferă săpunului puterea sa de curățire.

Acumularea moleculelor de săpun pe interfața soluție-aer explică tensiunea superficială mică a soluțiilor de săpun și deci puterea de udare mare a acestor soluții. O jurubiță de fire de bumbac, aruncată pe suprafața unei ape curate, plutește mai multe ore, fiindcă nu se udă; pe suprafața unei soluții de săpun, ea se udă repede și se cufundă. Formarea și stabilitatea spumei se datoresc forțelor de atracție dintre moleculele de săpun, orientate perpendicular pe suprafața bășicii de săpun.

Dacă soluția de săpun vine în contact cu un lichid nemiscibil cu apa, de ex. cu o grăsime lichidă, un ulei mineral etc., moleculele de săpun se orientează perpendicular pe suprafața despărțitoare, cu carboxilul spre apă, și radicalul hidrocarbonat spre ulei (fig. 75). Prin aceasta se micșorează tensiunea superficială a uleiului care dobîndește din cauza aceasta tendința de a-și mări suprafața; de aceea el se transformă (dacă este agitat) în picături mici ce se împrăștie în soluția de săpun; se formează o *emulsie,* iar săpunul joacă rolul unui *emulgator.*

În mod similar aderă moleculele de săpun pe suprafaţa corpurilor solide. Dacă se agită funingine cu apă şi se toarnă amestecul pe un filtru ud, apa trece clară. Dacă se agită funingine cu o soluţie de săpun, ea formează o dispersie neagră care trece în majoritate prin filtru. Particulele de cărbune ce alcătuiesc funinginea sînt mai mici decît porii filtrului, dar ele aderă tare una de alta prin forţe van der Waals. Apa curată nu le poate despărţi, fiindcă nu le udă. Moleculele de săpun fixîndu-se pe suprafaţa acestor particule, cu restul hidrocarbonat spre cărbune şi grupele COO^- spre exterior, aceste grupe se înconjură cu o atmosferă de molecule de apă, făcînd posibilă solubilizarea particulei solide, chiar dacă aceasta este foarte mare. Printr-un proces asemănător, săpunul deplasează particulele de murdărie (grăsime, ulei, proteine, funingine, argilă, oxid de fer etc.) care aderă pe fibrele textile sau pe piele şi le emulsionează sau le dispersează, lăsînd fibrele sau pielea curate, dar acoperite cu un strat de molecule de săpun orientate. Acest strat se îndepărtează în operaţia ulterioară de „limpezire".

Alte săpunuri. Numai săpunurile metalelor alcaline şi al amoniului sînt solubile în apă. Săpunul de potasiu, utilizat în industria textilă, este moale. Săpunurile de calciu, sodiu şi aluminiu servesc la fabricarea de unsori consistente. Săpunul de aluminiu se utilizează la impermeabilizarea anumitor pînze. Săpunul de plumb, insolubil în apă şi lipicios, serveşte la fabricarea de emplastre.

Săpunul de sodiu nu spumegă în apă „dură", adică în apă conţinînd ioni de calciu şi magneziu, fiindcă se formează săpunurile acestor metale, care sînt insolubile în apă. Pe acest fenomen se bazează o cunoscută metodă de determinare a durităţii apei. Consumul de săpun este mai mare în apă dură, fiindcă săpunul nu îşi poate produce acţiunea de curăţire decît după ce se precipită toţi ionii de calciu şi magneziu, sub formă de săpunuri insolubile.

Detergenţi şi agenţi de udare sintetici. După cum s-a arătat mai sus, săpunurile îşi datoresc proprietăţile lor specifice existenţei, într-o moleculă de formă alungită, a unei grupe polare, hidrofile, COO^-, şi a unui rest hidrocarbonat, nepolar, hidrofob. Multe alte substanţe, cu o grupă polară (alta decît grupa carboxil), fixată de o catenă hidrocarbonată de oarecare lungime, posedă proprietăţi mai mult sau mai puţin asemănătoare cu ale săpunurilor.

Încă demult se întrebuinţează, în industria textilă, ca agenţi de udare, pentru prepararea fibrelor în vederea colorării şi ca emulgatori, *acidul sulforicinoleic* („ulei de roşu turcesc") şi *acidul sulfooleic*, sub formă de săruri de sodiu. Aceşti compuşi se obţin prin tratarea acidului ricinoleic, a acidului oleic sau a gliceridelor respective cu acid sulfuric. În această „sulfonare" se formează esteri ai acidului sulfuric (sulfaţi acizi), fie prin esterificarea grupei OH, din acidul ricinoleic, fie prin adiţia acidului sulfuric, la dubla legătură a acidului oleic.

De cîteva decenii se produc, în mari cantităţi, compuşi sintetici folosiţi în industria textilă şi a pielăriei, precum şi în gospodărie, ca agenţi de curăţire (detergenţi), agenţi de udare, emulgatori şi dispersanţi. Proprietăţile acestor produşi, care se pot cuprinde sub denumirea de „agenţi cu activitate superficială", variază puţin în funcţie de structură. S-a observat că activitatea superficială nu apare decît în compuşii cu catene hidrocarbonate mai lungi decît C_8. Compuşii cu catene C_8—C_{12}, precum şi compuşii cu grupa polară fixată la mijlocul unei catene lungi, cum este cazul la esterii acidului sulfosuccinic, formulat mai departe, sînt buni agenţi de udare; cei cu o grupă polară marginală, într-o catenă C_{14}—C_{18}, au proprietăţi detergente mai dezvoltate. Din punctul de vedere al naturii grupelor polare se disting trei clase mai importante. Aici trebuie să ne limităm la o tratare tabelară.

I. *Agenţi anionici.* Grupa polară este SO_3^- (sau SO_3Na). Spre deosebire de săpunuri, detergenţii din această clasă pot fi utilizaţi în soluţie acidă sau în apă dură (căci sulfonaţii de calciu şi magneziu sînt solubili în apă). Se va observa principiul structural al produşilor de tipul 3,

în care grupa carboxil a unui acid gras este blocată prin esterificare cu un acid hidroxi-sulfonic sau prin amidificare cu un acid amino-sulfonic.

1. $RO—SO_3Na$	Sulfați acizi de alcooli superiori, ca săruri de sodiu.	*Exemple și denumiri tehnice:* sulfatul alcoolului octadecilic (p. 444), $C_{18}H_{37}OSO_3Na$; „Gardinol", „Inferol".
2*a*. RSO_3Na	Acizi sulfonici alifatici superiori cu o catenă alifatică lungă în moleculă.	Acizi sulfonici superiori din petrol; „Mersolați" (p. 533).
2*b*. $R_2C_{10}H_5SO_3Na$	Acizi sulfonici ai naftalinei dialchilate (diizopropil, di-sec-butil sau diamil).	„Nekali".
2*c*. $RC_6H_4SO_3Na$	RCl (alcani C_{10}—C_{12}, din petrol, clorurați) sau tetrapropenă (izododecenă, $C_{12}H_{24}$); condensare cu C_6H_6 sau alte ArH ($AlCl_3$), apoi sulfonare.	„Alchil-aril-sulfonați".
2*d*. $ROOC—CH_2$ / $ROOC—CHSO_3Na$	Esteri (C_8) ai acidului sulfosuccinic, obținut din ester maleic + $NaHSO_3$.	„Aerosoli", „Dismulgani".
3*a*. $RCOOCH_2CH_2SO_3Na$	Esteri de acizi superiori cu acizi hidroxi-sulfonici.	Esterul acidului oleic cu acidul isetionic (v. p. 533) ($R = C_{17}H_{33}$).
3*b*. $RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$	Acil-derivați (amide) ai acizilor superiori cu acizi amino-sulfonici.	Amida acidului oleic cu metiltaurină (acidul metilamino-etansulfonic: $CH_3NHCH_2CH_2SO_3Na$).

II. *Agenți cationici.* Toți produșii din clasa descrisă mai sus, inclusiv săpunurile, conțin o grupă polară anionică. Compușii din prezenta clasă conțin, legată de o catenă lungă, o grupă cuaternară de amoniu și se numesc, de aceea, și „săpunuri inverse" sau „agenți cation-activi". Săpunurile inverse sînt dezinfectanți deosebit de eficace, căci floculează proteinele (cu sarcină negativă) din bacterii.

1. $R\overset{+}{N}R'_3\ X^-$	Săruri cuaternare de amoniu, în care R este un alchil liniar superior, C_{12}—C_{18}, iar R′, alchili inferiori. Se obțin din $RX + NR'_3$. Drept NR'_3, se pot utiliza amine terțiare ca trietilamina sau piridina, C_5H_5N.	$R—\overset{+}{N}(CH_3)(CH_3)(CH_2C_6H_5)\ Cl^-$ „Zephirol" $R—\overset{+}{N}C_5H_5\ Br^-$ „Fixanol"
2. $ROCH_2\overset{+}{N}R'_3\ X^-$	Drept RX pot servi și eteri clorurați superiori $ROCH_2Cl$, obținuți din ROH + + CH_2O + HCl, conform paginii 675.	$ROCH_2\overset{+}{N}C_5H_5\ Cl^-$ „Velan", „Textin," „Solan".

III. ***Agenți neionici.*** **Compușii din clasa aceasta conțin o grupă polară neionică, compusă din mai mulți atomi de oxigen eterici și o grupă OH alcoolică marginală. Neavînd sarcină electrică, acțiunea detergentă a acestor compuși este independentă de** ***pH*****-ul soluției sau de prezența altor ioni.**

1. $RO(CH_2CH_2O)_x$— ... ...—CH_2CH_2OH	Eteri ai unui alcool superior, de ex. alcool octadecilic, cu polietilenglicoli (v. p. 511).	x ≈ 10: detergenți.
2. $ArO(CH_2CH_2O)_x$— ... ...—CH_2CH_2OH	Ar este un fenil alchilat cu C_8 (izooctilfenol) sau C_{12}.	x ≈ 20: emulgatori; „Emulfori".
3. $RCOO(CH_2CH_2O)_x$—... ...—CH_2CH_2OH	Esteri de acizi superiori (oleic).	x ≈ 30: dezemulsionanți pentru țiței; „Dismulgan III".

5. ORTOESTERI

Acizi ortocarbonici, cu formula $RC(OH)_3$, nu se cunosc; se pot însă obține esterii lor, de ex. esterul acidului ortoformic, din compuși trihalogenați și alcoxizii metalelor alcaline:

$$HCCl_3 + 3\,NaOC_2H_5 \longrightarrow HC(OC_2H_5)_3 + 3\,NaCl$$

O altă metodă de preparare constă în descompunerea *imino-eterilor* (v. p. 834), cu alcooli, în absența apei:

$$RC(OC_2H_5){=}NH \cdot HCl + 2\,HOC_2H_5 \longrightarrow RC(OC_2H_5)_3 + NH_4Cl$$

Ortoesterii sînt lichide incolore, distilabile. Prin hidroliză cu acizi minerali regenerează ușor acizii organici; față de hidroxizii alcalini sînt stabili, ca și acetalii.

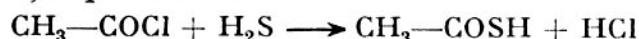
Despre întrebuințarea lor la prepararea acetalilor cetonelor, s-a vorbit în alt loc (p. 674). Ortoformiatul de etil servește și în sinteze de aldehide (p. 664).

6. DERIVAȚI SULFURAȚI AI ACIZILOR

Acizii carbotiolici, cu formula R—COSH (v. și p. 787), se obțin prin distilarea acizilor cu pentasulfură de fosfor:

$$CH_3—COOH + P_2S_5 \longrightarrow CH_3—COSH$$

sau mai bine prin acțiunea unui exces de hidrogen sulfurat asupra unei cloruri acide, în prezența piridinei:

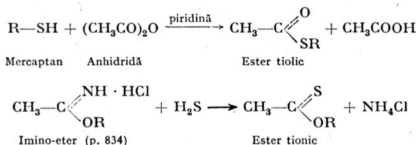


$$CH_3—COCl + H_2S \longrightarrow CH_3—COSH + HCl$$

Acidul tioacetic (acidul metan-carbotiolic) este un lichid urît mirositor, cu p.f. 93° (mai scăzut decît al acidului acetic, din cauza incapacității grupei SH de a forma legături de hidrogen). Cu apa, acidul tioacetic se hidrolizează

ușor, trecînd în acid acetic și hidrogen sulfurat. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea acidului tioacetic, în chimia analitică, în loc de hidrogen sulfurat.

Acizii carbotiolici sînt de un singur fel, dar se cunosc două serii izomere de esteri, care se prepară pe următoarele căi:



Acizii carbotiolici sînt agenți de acilare puternici; de asemenea, acești compuși se adiționează ușor la dubla legătură alchenică.

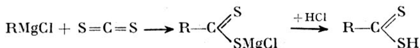
Sulfurile de acil se formează din cloruri acide și sulfură de sodiu:

$$2CH_3COCl + Na_2S \longrightarrow CH_3CO\text{—}S\text{—}COCH_3 + 2NaCl$$

iar *disulfurile de acil* din sărurile acizilor carbotiolici cu iod:

$$2CH_3CO\text{—}SNa + I_2 \longrightarrow CH_3CO\text{—}S\text{—}S\text{—}COCH_3 + 2NaI$$

Acizii carboditionici se obțin prin reacția dintre compușii organo-magnezieni și sulfura de carbon, care se comportă asemănător cu bioxidul de carbon (p. 740):



Acizii carboditionici sînt acizi tari, sensibili față de oxigenul din aer. *Acidul ditioacetic (acidul metan-carboditionic)*, CH_3CSSH, este un ulei portocaliu, cu miros respingător, greu solubil în apă; p.f. 37°/15 mm.

7. AMIDE

Prin acilarea amoniacului se pot obține amide primare, secundare și terțiare:

$$RCONH_2 \qquad (RCO)_2NH \qquad (RCO)_3N$$

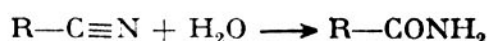
Importanță practică au numai amidele primare și amidele secundare ciclice *(imide)* ale unora dintre acizii dicarboxilici. Amidele primare se formează în reacția dintre cloruri acide (p. 788), anhidride (p. 790), cetene (p. 721) și esteri (p. 797) cu amoniac. Fiecare dintre aceste metode poate prezenta un avantaj în anumite cazuri particulare.

Amidele se pot obţine şi din acizi, prin încălzirea sărurilor de amoniu, la cca. 220°, cel mai bine introducînd în acelaşi timp NH_3 gazos:

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3CONH_2 + H_2O$$

Dacă în toate aceste reacţii se înlocuieşte amoniacul cu amine primare sau secundare, se obţin *amide substituite la azot* (amine acilate, p. 562), R—CONHR şi $R—CONR_2$.

Se pot prepara amide şi prin hidroliza parţială a nitrililor:



$$R—C{\equiv}N + H_2O \longrightarrow R—CONH_2$$

Proprietăţi. *Formamida*, $HCONH_2$, este un lichid incolor, cu p.t. 2,5° şi p.f. 210° cu descomp. (p. f. 111°/20 mm) (v. şi p. 750). Amidele superioare sînt substanţe solide, frumos cristalizate: *acetamida*, $CH_3—CONH_2$, are p.t. 82°, *benzamida*, $C_6H_5—CONH_2$, p.t. 128°. Pe această tendinţă de a cristaliza se bazează întrebuinţarea amidelor pentru caracterizarea acizilor lichizi.

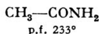
Amidele acizilor inferiori sînt uşor solubile în apă. Amidele acizilor superiori se dizolvă numai în apă caldă, din care pot fi recristalizate; se dizolvă însă în dizolvanţi organici.

Dimetilformamida, $HCO—N(CH_3)_2$, lichid incolor (p.t. —61°; p.f. 153°), miscibil cu apa, eterul etilic şi benzenul. Se obţine din formiat de metil şi dimetilamină sau din dimetilamină şi oxid de carbon, sub presiune, în prezenţa metoxidului de sodiu drept catalizator (v. şi p. 750). Dimetilformamida este remarcabilă prin puterea sa de solvatare mare pentru compuşi polari (constanta dielectrică $\varepsilon = 37$; dizolvant aprotic dipolar, v. p. 210). Serveşte ca dizolvant între altele la filarea fibrei de poliacrilonitril.

Caracteristică este bazicitatea redusă a amidelor. Soluţiile apoase sînt neutre faţă de turnesol; cu acizi minerali puternici, în absenţa apei, amidele formează săruri, de ex. clorhidraţi, $R—CONH_2 \cdot HCl$, care se hidrolizează însă îndată ce vin în contact cu apa, regenerînd amida.

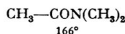
Amidele au, de asemenea, un caracter slab acid căci, prin tratare cu sodiu metalic, într-un mediu lipsit de apă cum este amoniacul lichid, se înlocuieşte unul dintre atomii de hidrogen prin metal, obţinîndu-se săruri, R—CONHNa. Aceste săruri se descompun imediat cu apa, regenerînd amida.

Legături de hidrogen la amide. Punctele de fierbere anormal de ridicate ale amidelor se datoresc asociaţiei moleculare prin legături de hidrogen între grupe NH şi grupe CO ale unor molecule vecine. Dacă se substituie atomii de hidrogen prin grupe metil, legăturile de hidrogen se împuţinează sau dispar şi punctele de fierbere scad considerabil, deşi greutăţile moleculare cresc:



$CH_3—CONH_2$ p.f. 233°

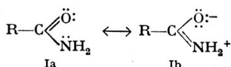
$CH_3—CONHCH_3$ 206°



$CH_3—CON(CH_3)_2$ 166°

Legăturile N—H···· O, în diferite amide, au lungimi de 2,70—2,90 Å. Legături de hidrogen de acest fel se stabilesc în număr mare între macromoleculele liniare, orientate paralel, ale fibrelor poliamidice sintetice (p. 831), contribuind considerabil la rezistenţa mecanică a acestor fibre. De asemenea, ele joacă un rol însemnat în determinarea configuraţiei macromoleculelor proteinelor.

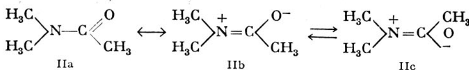
Structura grupei amidice. 1. *Conjugarea amidică.* Proprietățile fizice și chimice ale amidelor sînt puternic influențate de conjugarea *p*-π a grupei amidice:



Măsurători prin metoda razelor X au arătat că distanța C—N în amide N-substituite, RCO—NHR′ (peptide), este de 1,32 Å (R. B. Corey, 1950); în molecule neconjugate, legătura C—N are o lungime de 1,47 Å (v. tabela, p. 86). Legătura aceasta are deci, în amide, un caracter pronunțat de dublă legătură (ca în Ib) (apreciat la 40 % printr-o metodă analoagă celei expuse la p. 87).

Alte proprietăți fizice sînt, de asemenea, influențate de conjugarea grupei amidice, de ex. frecvența grupei CO amidice din spectrul în infraroșu este mult scăzută în comparație cu frecvența grupei CO din cetone (v. tabela, p. 99).

2. *Conformația amidelor.* Caracterul parțial de dublă legătură al legăturii C—N din amide determină rotație restrînsă în jurul acestei legături. Prin măsurători cu raze X la mai multe amide în stare cristalizată s-a găsit că acestea adoptă conformație plană.



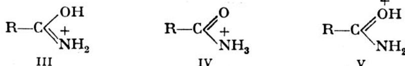
În stare lichidă, moleculele amidelor păstrează, în marea lor majoritate, conformația plană. Faptul acesta rezultă din studiul spectrelor de rezonanță magnetică nucleară (H. S. Gutowski, 1956). În spectrele dimetilformamidei și dimetilacetamidei (formulate mai sus) banda care corespunde grupelor metil legate de azot este scindată în două benzi distincte (un dublet). Cele două grupe metil nu sînt deci echivalente, una fiind *cis* față de oxigen, iar cealaltă *cis* față de CH_3. Aceste diferențe de vecinătăți produc, în spectru, deplasări chimice diferite (v. p. 128). Dacă rotația în jurul legăturii C—N ar fi liberă, ar exista în spectru o singură bandă a grupelor metil legate de azot.

Prin ridicarea temperaturii, trecerea IIb ⇄ IIc devenind tot mai frecventă, dubletul întîi se atenuează și este înlocuit apoi printr-o singură bandă mai lată. Din dependența față de temperatură a dispariției dubletului, se poate calcula bariera de energie a acestei treceri. Datele numerice, aflate pe această cale, au fost indicate la pagina 22.

3. *Reactivitatea amidelor.* Lipsa reacțiilor caracteristice ale grupei CO cetonice, la amide, se datorește conjugării (deplasării de electroni de la azot la CO).

Din aceeași cauză, amidele sînt baze foarte slabe (K_b = cca. 10^{-14} la acetamidă, față de cca. 10^{-5} la aminele primare alifatice). Din cauza implicării perechii de electroni neparticipanți de la azot în conjugarea electronilor π ai grupei CO vecine, ei nu mai sînt disponibili pentru a lega un proton.

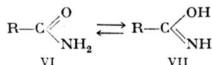
S-a pus demult întrebarea dacă, în sărurile amidelor, protonul este legat de oxigen (III) sau de azot (IV):



Singura metodă permițînd atacarea unei asemenea probleme este aceea a rezonanței magnetice nucleare. Aceasta confirmă structura III. Dubletul din spectrul dimetilformamidei, datorit neechivalenței celor doi metili, se menține și în sărurile acestui compus, ceea ce dovedește că rotația în jurul legăturii C—N este inhibată (G. Fraenkel, 1958). Dacă substanța ar avea formula IV, rotația în jurul legăturii C—N ar fi liberă.

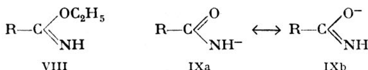
Dealtfel, un raţionament elementar, bazat pe teoria conjugării, conduce de asemenea la structura III: la formarea unui cation IV, toate posibilităţile de conjugare ar fi suprimate; în structura III există încă posibilităţi de conjugare (III ⟷ V). Prin legarea unui proton, la O sau la N, perechea de electroni delocalizaţi prin conjugare trebuie readusă la unul din aceşti atomi. Aceasta necesită un consum de energie (energia de conjugare) ce trebuie acoperit de energia cîştigată prin legarea protonului (din cauza aceasta, amidele sînt baze slabe). Experienţa şi teoria concordă în aceea că energia necesară pentru localizarea electronilor la oxigen este mai mică decît pentru localizarea la azot.

4. *Tautomeria amidelor.* S-a ridicat mai demult problema dacă amidele au formulă amidică (VI) sau iminolică (VII):



Existenţa unei asemenea tautomerii a amidelor nu este imposibilă din punct de vedere teoretic, totuşi la nici o amidă nu a putut fi izolată o formă iminolică, iar toate proprietăţile fizice ale amidelor pledează pentru structura amidică (VI). Se poate admite că echilibrul este complet deplasat spre stînga.

Prin tratarea sării de sodiu a unei amide (v. mai sus) cu iodură de etil se obţine un iminoeter (VIII):

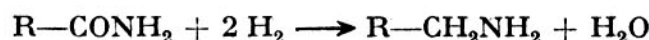


Ar fi greşit dacă s-ar trage de aici concluzia că amida are structura VII. Anionii amidelor sînt conjugaţi în modul indicat prin formulele IXa şi b. Anionul poate reacţiona, în principiu, la oricare din marginile sale (la fel ca ionii alilici, p. 486). De aceea, din reacţia unui ion conjugat nu se poate trage nici o concluzie valabilă cu privire la structura compusului tautomer din care provine.

Reacţii. 1. Prin hidroliză cu acizi sau cu baze, amidele se transformă în acizi carboxilici:

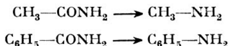
2. Prin tratare cu agenţi de deshidratare puternici, cum sînt pentoxidul şi pentaclorura de fosfor, se obţin nitrili:

3. Hidrogenarea catalitică energică (200 at; catalizator de cupru-crom-oxid) duce la amine primare, amestecate cu amine secundare:

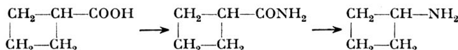


Amidele pot fi reduse, în soluţie eterică, cu hidrură de litiu-aluminiu.

4. *Degradarea amidelor* (A. W. Hofmann, 1881). Hipocloritul și hipobromitul de sodiu, în soluție apoasă alcalină, produc o curioasă transformare a amidelor în amina primară, cu un atom de carbon mai puțin în moleculă. Din acetamidă se formează, cu randament bun, metilamina, din benzamidă, anilina:

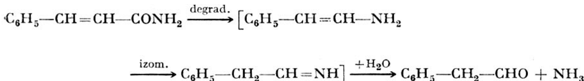


Rezultatul global preparativ al degradării Hofmann este înlocuirea grupei COOH prin NH_2. Reacția aceasta servește pentru prepararea unor amine primare, greu accesibile pe altă cale. Ca exemplu vom menționa obținerea ciclobutilaminei din acidul ciclobutan-carboxilic (p. 231):

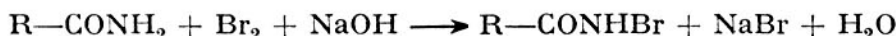


Despre transformarea ciclobutilaminei în ciclobutenă s-a vorbit în alt loc (p.575).

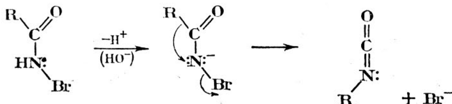
Prin aplicarea degradării Hofmann la amidele acizilor α,β-nesaturați se obțin aldehide, care provin din amina inițială, prin izomerizare spontană la aldimină și hidroliza acesteia. Din amida acidului cinamic se formează fenilacetaldehida:



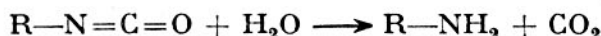
Mecanismul degradării Hofmann este cunoscut în toate amănuntele. Se formează mai întîi un derivat al amidei, halogenat la azot, care poate fi izolat (dacă se lucrează cu cantitatea calculată de hidroxid de sodiu, în loc de un exces al acestuia, ca în reacția normală):



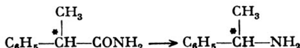
Cu un exces de hidroxid alcalin, brom-amida dă o sare de sodiu ca și amida nehalogenată. Această sare nestabilă elimină ușor bromul sub formă de ion, suferind totodată o transpoziție intramoleculară, cu formarea unui ester al acidului izocianic (S. Hoogewerff și W. A. van Dorp, 1887; J. Stieglitz, 1896):



Esterii acidului izocianic pot fi izolați, dacă se modifică puțin condițiile reacției (și anume se efectuează descompunerea brom-amidei cu carbonat de argint, în absența apei, în loc de hidroxid de sodiu apos). În condițiile normale ale reacției, esterii acidului izocianic se hidrolizează imediat, dînd amina (despre proprietățile esterilor acidului izocianic, v. mai departe, p. 863):

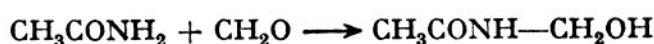


Migrarea radicalului organic de la carbon la azot este o deplasare 1,2, mult asemănătoare cu o transpoziție Wagner-Meerwein și cu transpoziția cetoximelor după Beckmann. S-a dovedit că această transpoziție este într-adevăr intramoleculară, adică radicalul R care migrează nu încetează nici un moment de a face parte din moleculă: efectuîndu-se degradarea Hofmann a amidei acidului hidratropic *optic activ*, în care grupa $CONH_2$ este legată de un atom de carbon asimetric, se obține feniletil-amina, cu activitate optică nemicșorată și cu configurație sterică neschimbată (E. S. Wallis, 1931; J. Kenyon, 1935):



Dacă ar fi apărut intermediar un ion sau un radical liber C_6H_5—$\dot{C}H(CH_3)$, acesta s-ar fi racemizat; dacă reacția ar fi fost intermoleculară (și bimoleculară), s-ar fi produs o inversie a configurației (inversie Walden; vol. II).

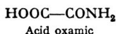
5. Amidele reacționează cu formaldehida, în cataliză bazică, dînd hidroximetil-amide (A. Einhorn, 1905):

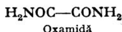


Acestea reacționează cu hidrocarburi aromatice, în prezența acidului sulfuric concentrat, dînd benzilamine acilate (reacție de acilamino-metilare; Nenițescu și I. Dinulescu, 1953):

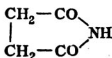
În cataliză acidă, amidele se condensează cu aldehidele după o schemă trimoleculară:

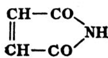
Amidele și imidele acizilor dicarboxilici. 1. Acizii dicarboxilici formează monoamide și diamide, de ex. în cazul acidului oxalic:

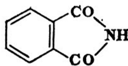

Acid oxamic


Oxamidă

2. Acizii dicarboxilici cu carboxilii în pozițiile 1,4 și 1,5, care formează anhidride interne (v. p. 758), dau, cu mare ușurință, *imide ciclice.* Acestea se obțin la tratarea anhidridelor respective, cu amoniac. Vom menționa ca exemple imidele acizilor succinic, maleic și ftalic:


Succinimidă


Maleinimidă


Ftalimidă

Substanțele acestea au un caracter acid mai pronunțat decît amidele primare. Ftalimida, de ex., formează o combinație potasică, prin tratare cu hidroxid de potasiu în soluție alcoolică. Despre întrebuințarea ftalimidei potasice la sinteza aminelor primare, v. pagina 554.

3. Imidele ciclice ale acizilor dicarboxilici formează, prin tratare cu clor sau brom în soluţie de hidroxid de sodiu, N-clor- sau N-brom-derivaţi, mai stabili decît aceia obţinuţi din amidele primare. În special N-bromsuccinimida (p.t. 178° cu desc.) este un preţios agent de bromurare (v. p. 260).

4. Hidroxizii alcalini, în soluţie apoasă, hidrolizează imidele ciclice, desfăcînd inelul şi dînd monoamidele acizilor dicarboxilici respectivi. Monoamida acidului ftalic, obţinută în soluţie din ftalimidă, pe această cale, se poate supune unei degradări Hofmann, care duce la acidul *o*-aminobenzoic sau *acidul antranilic*:

$$C_6H_4(CO)_2NH \xrightarrow{NaOH} C_6H_4(CONH_2)(COONa) \xrightarrow{NaOCl} C_6H_4(NH_2)(COOH)$$

Ftalimidă — Monoamida ac. ftalic — Acid antranilic

5. *Zaharina*, imida acidului *o*-sulfobenzoic, se prepară pornindu-se de la toluen care se transformă în *o*-toluensulfoclorură (p. 532) şi aceasta în sulfamidă. Se oxidează apoi grupa metil cu permanganat şi se obţine sulfonamida acidului sulfobenzoic, care se anhidrizează spontan:

$$C_6H_4(CH_3)(SO_2Cl) \longrightarrow C_6H_4(CH_3)(SO_2NH_2) \longrightarrow C_6H_4(COOH)(SO_2NH_2) \longrightarrow C_6H_4(CO)(SO_2)NH$$

Zaharină

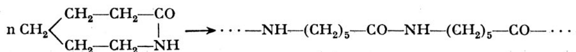
Imida liberă este greu solubilă în apă; sarea de sodiu, $C_7H_4O_3NSNa \cdot 3\,H_2O$, se dizolvă însă uşor. Soluţia ei este de cca. 500 ori mai dulce decît zahărul. Zaharina serveşte pentru îndulcirea alimentelor bolnavilor de diabet. Ea nu este toxică şi se regăseşte în întregime, netransformată, în urină.

Fibre poliamidice. Fibre sintetice, frumoase şi rezistente, numite *nylon* se obţin prin condensarea acidului adipic cu 1,6-hexandiamină, $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ (fabricată prin hidrogenarea nitrilului adipic). Prin încălzirea celor două componente, la 220°, se formează macromolecule filiforme de tipul următor, cu greutatea moleculară cca. 15 000 (W. A. Carothers, 1932):

$$\cdots-OC(CH_2)_4CO-HN(CH_2)_6NH-OC(CH_2)_4CO-HN(CH_2)_6NH-\cdots$$

Masa topită se presează apoi prin orificii fine, iar firul rezultat se alungeşte mecanic la un multiplu al lungimii iniţiale (etirare), realizîndu-se astfel o orientare paralelă (decelabilă cu raze X) a macromoleculelor filiforme în fibra obţinută. Între grupele NH şi CO ale macromoleculelor paralele se stabilesc legături de hidrogen (mult asemănătoare cu cele din fibrele de proteine naturale, cum este mătasea). Prin aceste legături transversale, fibrele de nylon dobîndesc o rezistenţă deosebit de mare.

Fibra *relon (capron; perlon L)* se fabrică pornindu-se de la ciclohexanonă. Oxima acestei cetone se transformă într-o amidă ciclică, *caprolactama*, prin transpoziție Beckmann (v. p. 733). Prin încălzire, în prezență de cantități catalitice de promotori (CH_3OH, CH_3COOH), legătura amidică intramoleculară din caprolactamă devine intermoleculară:

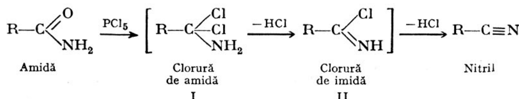


Promotorii sînt donori de protoni care dau naștere grupelor marginale ale macromoleculei filiforme. Cantitatea de promotor determină lungimea macromoleculei.

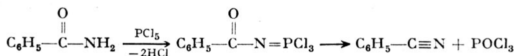
Filarea se face din topitură, la fel ca la fibra nylon.

8. ALȚI DERIVAȚI FUNCȚIONALI AZOTAȚI AI CARBOXILULUI

Cloruri de imidoil. Prin acțiunea pentaclorurii de fosfor asupra amidelor se obțin nitrili. Mult timp s-a crezut că în această reacție apar ca intermediari derivații clorurați I și II ai amidei (denumiți în literatura mai veche cloruri de amide, respectiv cloruri de imide):

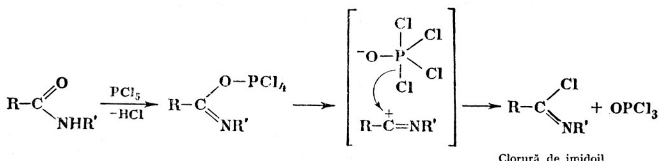


S-a dovedit însă (A. V. Kirsanov, 1952), că în cazul amidelor nesubstituite la azot, această reacție decurge printr-un intermediar cu legătură dublă N=P, izolabil în anumite cazuri. Din acesta, prin descompunere termică, se formează nitril:



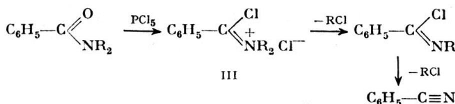
La tratarea amidelor monosubstituite cu PCl_5 se formează compuși clorurați cu caracter covalent (solide cu puncte de topire joase sau chiar lichide volatile solubile în solvenți nepolari) corespunzînd unei formule de tipul II. Acești compuși derivă formal de la forma tautomeră a amidelor (formula VII, p. 828) prin înlocuirea grupei OH cu un atom Cl; ei sînt corespondenții clorurilor acide și poartă de aceea denumirea de *cloruri de imidoil.*

Formarea clorurilor de imidoil se explică probabil prin atacul fosforului la oxigen, urmat de ruperea legăturii C—O:

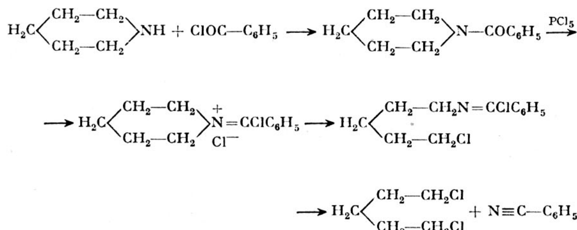


Cloruri de imidoil se formează de asemenea în transpoziția Beckmann a cetoximelor, cînd această reacție se efectuează cu PCl_5 (p. 733).

Amidele disubstituite la azot dau la tratarea cu pentaclorură de fosfor combinații cu formulă brută corespunzînd clorurilor de amide (I); s-a dovedit însă că acestea au caracter ionic și structura lor (III) corespunde unei sări cuaternare de imoniu derivînd de la clorurile de imidoil. La încălzire compușii aceștia se desalchilează, trecînd în cloruri de imidoil și apoi în nitrili:

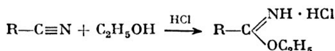


Reacția aceasta a fost aplicată la deschiderea inelului aminelor secundare ciclice, cum este de ex. piperidina, obținîndu-se simultan 1,5-diclorpentan (J. von Braun, 1904):

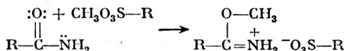


Halogenurile de imidoil și derivații lor reacționează ușor cu apa, regenerînd amida.

Imino-eteri. Imino-eterii se obțin, sub formă de clorhidrați, introducînd HCl uscat, într-o soluție eterică de nitril și etanol:



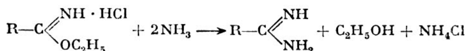
Imino-eterii pot fi considerați, după cum s-a mai spus (p. 828), ca derivați alchilați la oxigen ai unei forme tautomere a amidelor. O denumire mai corectă ar fi aceea de imido-esteri. Se obțin efectiv imino-eteri, sub formă de benzensulfonați, prin alchilarea amidelor cu esteri ai acidului benzensulfonic (p. 532). Această reacție nu implică însă existența formei tautomere a amidei în stare liberă, căci mecanismul este, probabil, următorul:



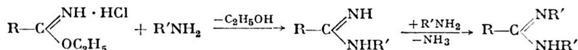
Imino-eterii liberi pot fi obținuți prin tratarea clorhidraților lor, suspendați în eter, cu carbonat de potasiu. *Acetimino-etil-eterul*, $CH_3C(=NH)-OC_2H_5$, fierbe la 94°.

Cu apa, imino-eterii și clorhidrații lor se transformă imediat, prin hidroliză, în esteri; cu alcoolii dau ortoesteri, după cum s-a arătat înainte (p. 824).

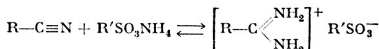
Amidine. Prin tratarea imino-eterilor cu amoniac se formează *amidine*:



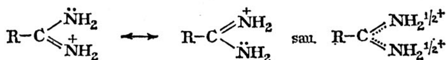
Cu amine primare se obțin amidine substituite; cu un exces de amină primară, la cald, se formează amidine disubstituite simetric:



Se mai pot obține amidine din nitrili, prin încălzire la 180—300°, cu clorură de amoniu sau mai bine cu sarea de amoniu sau de alchil-amoniu a unui acid sulfonic:



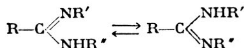
Amidinele sînt baze tari, monoacide, formînd săruri cristalizate; clorhidrații au puncte de topire caracteristice. Cationul acestor săruri este cel mai bine reprezentat prin două structuri limită echivalente:



Bazicitatea mare a amidinelor este surprinzătoare, în comparație cu bazicitatea atît de redusă a amidelor (p. 826). Trebuie să remarcăm însă că, la amide, formarea sării suprimă conjugarea, localizînd electronii π și electronii neparticipanți în poziții fixe; procesul acesta consumă energie. La amidine, dimpotrivă, prin formarea cationului, posibilitățile de conjugare se măresc considerabil; se degajă energia de conjugare. După cum se vede din formulele de mai sus, cele două structuri limită sînt echivalente; conjugarea din cationul amidinelor este o conjugare izovalentă (p. 79), comparabilă cu aceea din anionul de carboxilat (p. 747) (v. și „Guanidina", p. 871).

Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al amidinelor arată că rotația în jurul legăturilor C⋯N este restrînsă. Cei doi atomi H de la azot nu sînt echivalenți (apar în spectru sub forma unui dublet), unul din atomii H fiind mai aproape de R, iar celălalt de atomul N vecin (G. S. Hammond, 1962).

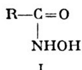
Amidinele monosubstituite sau disubstituite simetric prezintă tautomerie; se obține un singur produs cînd se încearcă sintezele celor doi izomeri posibili:

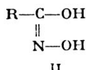


Amidinele libere se hidrolizează ușor cu apă caldă sau cu baze diluate dînd amide. Clorhidrații și mai ales azotații sînt însă stabili; ultimii pot fi recristalizați din acid azotic conc.

Amidinele au dobîndit în timpul din urmă importanță practică în chimioterapie și ca intermediari pentru sinteze de compuși heterociclici (pirimidine; v. vol. II).

Acizi hidroxamici și derivații lor funcționali. Acizii hidroxamici sînt derivații N-acilați ai hidroxilaminei. La drept vorbind, numele de *acizi hidroxamici* se aplică numai compușilor corespunzînd structurii I, iar compușii tautomeri cu structura II urmează să fie numiți *acizi hidroximici*:





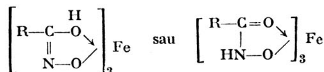
Cum însă acizii de acest tip nu există decît într-o singură formă, ei sînt cuprinși sub denumirea generică de acizi hidroxamici. Înlocuind însă atomul de hidrogen legat de azot din I sau atomul de hidrogen al grupei hidroxil legată

de carbon din II, cu grupe alchil sau aril, se pot forma două serii izomere de derivați. Aceștia se vor numi, după caz, acizi hidroxamici sau acizi hidroximici.

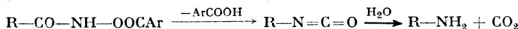
Metode de preparare. Acizii hidroxamici se obțin din anhidridele, esterii și amidele acizilor carboxilici cu hidroxilamină:

Prin acțiunea anhidridelor acizilor carboxilici asupra hidroxilaminei se formează N,O-diacil-hidroxilamine. Despre formarea acizilor hidroxamici din nitro-derivații primari s-a vorbit în alt loc (p. 543).

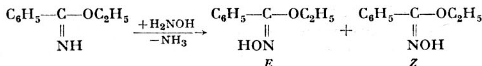
Proprietăți. Acizii hidroxamici sînt substanțe cristalizate, cu puncte de topire caracteristice, relativ ușor solubile în apă. Au caracter acid slab; acizii minerali îi hidrolizează la acizi carboxilici și hidroxilamină. Cu ioni de Fe(III), acizii hidroxamici dau complecși, intens colorați roșu, cu structura probabilă (A. Hantzsch, 1902):



Degradarea acizilor hidroxamici după Lossen (1875). Acizii hidroxamici sau derivații lor acilați suferă transpoziție la încălzire sau la tratarea lor cu clorură de tionil sau cu alcalii. Se formează esteri ai acidului izocianic, care reacționează cu dizolvantul, dînd de ex. amine primare dacă dizolvantul este apa:

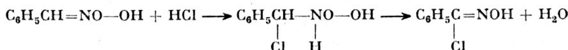


Esterii acizilor hidroximici se obțin prin tratarea imino-eterilor cu hidroxilamină. Acești esteri apar în două forme stereoizomere *E-Z*, la fel ca cetoximele (v. p. 732):

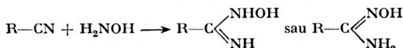


Clorurile acizilor hidroximici iau naștere prin clorurarea aldoximelor (v. și p.548):

sau prin acțiunea acidului clorhidric gazos uscat asupra soluției eterice a unui *aci*-nitro-derivat primar:

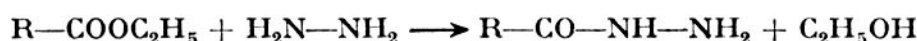


Amidoximele se obţin din clorurile acizilor hidroximici şi amoniac sau direct din nitrili şi hidroxilamină:

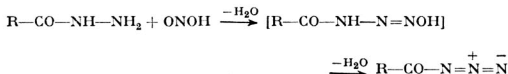


Amidoximele sînt substanţe cristalizate, ce se hidrolizează uşor dînd amida sau acidul.
Formamidoxima, HC(=NOH)NH_2, izomeră cu ureea, p. t. 114°, se obţine din acid cianhidric sau din cianură de potasiu şi hidroxilamină.

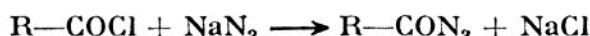
Hidrazidele şi azidele acizilor carboxilici. *Hidrazidele acizilor* se obţin prin reacţii asemănătoare cu cele care servesc la formarea amidelor, de ex. prin acţiunea hidratului de hidrazină asupra esterilor:



Hidrazidele sînt substanţe cristalizate ca şi amidele, au însă un caracter bazic mai pronunţat decît acestea şi proprietăţi reducătoare.
Tratate cu acid azotos, hidrazidele se transformă în *azidele acizilor* (Th. Curtius):

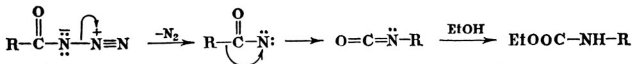


Azidele se obţin şi prin tratarea clorurilor acide cu azidă de sodiu:



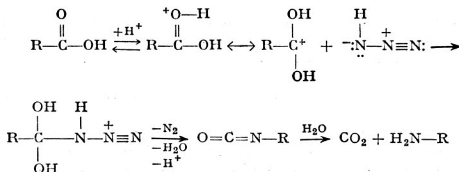
Azidele sînt uleiuri reactive (explozive), care se utilizează, de obicei, în lucrările sintetice, imediat după ce au fost obţinute.
Acizii şi bazele apoase diluate hidrolizează azidele, dînd acidul carboxilic respectiv şi acid azothidric (paralel se produce şi degradare Curtius). Cu amoniac sau amine, azidele dau amide:

Degradarea după Curtius a azidelor (1894). Azidele acizilor carboxilici suferă uşor o transpoziţie mult asemănătoare degradării Hofmann a amidelor şi adesea preferată acestei reacţii în lucrările preparative. Încălzite cu etanol, azidele elimină azot şi dau *uretani* (esteri ai acidului carbamic; p. 849), din care, prin hidroliză acidă sau bazică, se obţin *amine primare*. Intermediar se formează un ester al acidului izocianic, care adiţionează imediat alcool:



Migrarea radicalului R are loc intramolecular, la fel ca în cazul degradării amidelor (p. 830) și al transpoziției cetoximelor (p. 736).

Degradarea acizilor carboxilici după K. F. Schmidt (1923). Înrudită cu degradările amidelor după Hofmann și a azidelor după Curtius este degradarea directă a acizilor carboxilici după Schmidt. Soluția acidului în acid sulfuric se tratează cu acid azothidric (azidă de sodiu); la diluare cu apă și neutralizare se obține amina primară:



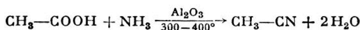
Reacția dă bune rezultate la acizii saturați inferiori, solubili în acid sulfuric concentrat și inerți față de acest acid.

9. NITRILI

Acești importanți derivați funcționali ai acizilor se obțin, după cum s-a arătat mai înainte, prin tratarea compușilor halogenați reactivi cu cianuri alcaline (p. 428) sau, în seria aromatică, prin reacția derivaților diazoici cu cianură cuproasă (reacția Sandmeyer, p. 601).

Nitrilii se pot prepara și din amide, prin deshidratare cu pentoxid sau cu pentaclorură de fosfor (p. 832) sau din aldoxime, prin eliminarea apei cu anhidridă acetică (p. 731).

Nitrilii acizilor inferiori se pot obține direct din acizi, cu randament mare, folosind o metodă de cataliză heterogenă:



$$CH_3{-}COOH + NH_3 \xrightarrow[300-400^\circ]{Al_2O_3} CH_3{-}CN + 2H_2O$$

Nitrilii acizilor inferiori sînt lichide incolore, distilabile, solubile în apă. Au un miros neplăcut și sînt slab toxici.

1. Prin hidroliză cu acizi sau cu baze, nitrilii trec în acizi. În condiții blînde, se pot izola și amidele intermediare:

$$R{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O} R{-}CO{-}NH_2 \xrightarrow{H_2O} R{-}COOH + NH_3$$

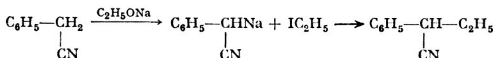
Despre importanța acestei reacții ca metodă de preparare a acizilor s-a vorbit mai înainte (p. 740 și 754).

2. Legătura triplă C≡N, din nitrili, poate da naştere multor reacţii de adiţie, dintre care unele cu vaste aplicaţii sintetice. Vom aminti aici hidrogenarea nitrililor cu sodiu şi alcool, cu $LiAlH_4$ sau catalitic, care duce la amine primare (p. 555) şi adiţia compuşilor organo-magnezieni, prin care se formează cetimine şi apoi cetone (p. 664). Prin reducerea blîndă a nitrililor aromatici cu clorură stanoasă, în eter uscat, se obţin aldehide aromatice.

Prin adiţia alcoolilor, în prezenţa acidului clorhidric uscat, se formează imino-eteri (p.834), iar cu hidroxilamină se obţin amidoxime (p. 837).

3. Grupa CN, fiind puternic atrăgătoare de electroni, activează grupele CH_2 sau CH de care este legată. Efectul acesta este deosebit de pronunţat în compuşii în care de acelaşi atom de carbon sînt legate două grupe CN, ca în *nitrilul acidului malonic*, $CH_2(CN)_2$, sau o grupă CN şi o grupă fenil, ca în *fenilacetonitril*, $C_6H_5CH_2CN$.

Din această cauză, fenilacetonitrilul poate servi drept componentă metilenică în condensări cu aldehide şi cu cetone (p. 686). Sub acţiunea etoxidului de sodiu, fenilacetonitrilul dă o combinaţie sodată, întocmai ca esterul malonic (p. 762). Aceasta se condensează cu compuşi halogenaţi reactivi:



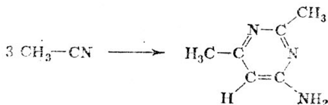
În modul acesta se pot sintetiza omologi ai acidului fenilacetic.

La nitrilul malonic tendinţa de condensare cu aldehide este încă şi mai pronunţată.

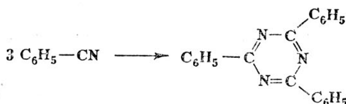
În prezenţa sodiului metalic sau a etoxidului de sodiu, nitrilii alifatici se condensează între ei după un mecanism analog condensării esterilor (v. vol. II):

$$2\,CH_3CN \longrightarrow CH_3C(=NH)-CH_2CN$$

Cu aceiaşi catalizatori în condiţii mai energice se formează trimeri, cu structură nesimetrică, numiţi *cianalchine:*

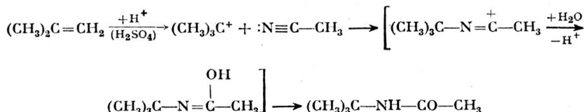


Benzonitrilul dă, în prezenţa acidului sulfuric concentrat, *trifeniltriazina sim.* (kiafenina; p. t. 232°):



4. *Amide din carbocationi şi nitrili după Ritter* (1948). Alchenele şi alcoolii secundari şi terţiari, capabili de a forma carbocationi stabili în acid sulfuric concentrat, reacţionează cu acidul

cianhidric şi cu alţi nitrili dînd amide. Drept dizolvant pot servi acidul acetic şi unii eteri:



$$(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow[(H_2SO_4)]{+H^+} (CH_3)_3C^+ + :N\equiv C-CH_3 \longrightarrow \left[(CH_3)_3C-N=\overset{+}{C}-CH_3 \xrightarrow[-H^+]{+H_2O} (CH_3)_3C-N=\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-CH_3\right] \longrightarrow (CH_3)_3C-NH-CO-CH_3$$

Reprezentanţi mai importanţi ai clasei. *Acetonitrilul*, $CH_3-C\equiv N$, lichid incolor, cu p. f. 82°, se prepară din acetamidă prin încălzire cu pentoxid de fosfor, la 200°, sau, mai uşor, din sulfat de metil şi cianură de sodiu. Acetonitrilul este miscibil cu apa în orice proporţie şi este un bun dizolvant pentru multe săruri anorganice, fiindcă are o constantă dielectrică mare (38,8).

Benzonitrilul, $C_6H_5-C\equiv N$, lichid cu p. f. 191°, se prepară prin intermediul combinaţiei diazoice (p. 601).

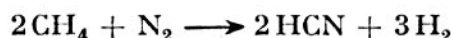
Fenilacetonitrilul, cianura de benzil, $C_6H_5-CH_2CN$, lichid cu p. f. 233°, se prepară din clorură de benzil şi cianură de potasiu sau de sodiu. Prin saponificare dă acidul fenilacetic, $C_6H_5-CH_2-COOH$; prin hidrogenare trece în β-feniletilamină, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$.

Cei trei capi de serie: *nitrilul acidului formic* (acidul cianhidric), *nitrilul acidului oxalic* (cianul sau cianogenul) şi *nitrilul acidului acrilic* (acrilonitrilul) se disting prin metode de preparare şi reacţii fără analogie cu ale celorlalţi nitrili; de aceea vor fi trataţi separat.

Acidul cianhidric, $HC\equiv N$, se găseşte în stare liberă în unele plante şi, combinat cu hidraţi de carbon (glicozide), în numeroase altele. Acidul cianhidric, care apare în mici cantităţi în ţuica de prune, provine dintr-o asemenea glicozidă, conţinută în sîmburii acestui fruct.

Acidul cianhidric a fost descoperit de Scheele, în 1782, şi obţinut întîia oară lichid şi anhidru, de Gay-Lussac, în 1811.

Metode de preparare. 1. Acidul cianhidric se formează în mici cantităţi, prin sinteză totală, din cărbune, azot şi hidrogen, la temperaturi mai înalte de 1800°, sau, mai bine, la trecerea unui amestec de metan sau acetilenă şi azot prin arcul electric:

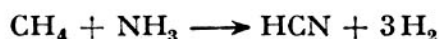


$$2CH_4 + N_2 \longrightarrow 2HCN + 3H_2$$

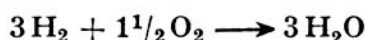
$$HC\equiv CH + N_2 \longrightarrow 2HCN$$

Din aceste reacţii de formare se vede că acidul cianhidric este o combinaţie endotermă, stabilă la temperatură înaltă, comparabilă cu acetilena cu care se aseamănă structural. Aceste reacţii au loc în cursul fabricării acetilenei din metan, prin procedeul arcului electric (p. 285), dacă se introduce, odată cu metanul, puţin azot. Se pot obţine astfel cantităţi considerabile de acid cianhidric, ca produs secundar, pe lîngă acetilenă.

2. Procedeul industrial cel mai interesant constă în trecerea unui curent de metan, amoniac și aer peste un catalizator compus dintr-o sită subțire de aliaj platină-rodiu, sau din platină depusă pe un suport inert. Simultan cu formarea acidului cianhidric (endotermă) are loc o ardere, datorită căreia catalizatorul se menține la temperatura de cca. 1000°, fără să fie necesară vreo altă încălzire (procedeul Andrusov). Reacția poate fi formulată în două stadii:



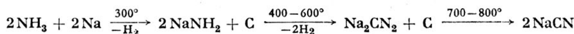
$$CH_4 + NH_3 \longrightarrow HCN + 3H_2$$



$$3H_2 + 1^1/_2O_2 \longrightarrow 3H_2O$$

Acidul cianhidric din gazele de reacție este absorbit în apă și desorbit prin încălzire.

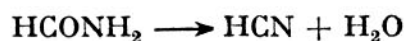
3. Cianură de sodiu, deosebit de pură, se obține industrial încălzind, într-o retortă, sodiu metalic și cărbune de lemn, într-un curent de amoniac uscat. Se formează, pe măsură ce se ridică temperatura, amidură de sodiu, cianamidă de sodiu și cianură de sodiu (procedeul Castner):



$$2NH_3 + 2Na \xrightarrow[-H_2]{300°} 2NaNH_2 + C \xrightarrow[-2H_2]{400-600°} Na_2CN_2 + C \xrightarrow{700-800°} 2NaCN$$

Cianura de sodiu topită, astfel obținută, se toarnă în forme.

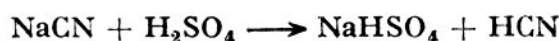
4. Formamida (p. 826) deshidratată cu P_2O_5 sau prin trecere în stare de vapori peste un catalizator (Al_2O_3 sau ThO_2) încălzit se transformă în acid cianhidric:



$$HCONH_2 \longrightarrow HCN + H_2O$$

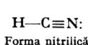
Diferite procedee mai vechi pentru obținerea acidului cianhidric, bazate pe piroliza unor compuși organici azotați, de origine animală sau vegetală, nu mai au decît un interes istoric.

5. Pe scară redusă se prepară acid cianhidric lichid, pur, prin deplasare din cianură de sodiu, cu un acid tare:



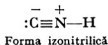
$$NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCN$$

Structură. S-a pus mai demult problema dacă structura acidului cianhidric este cea nitrilică sau izonitrilică:



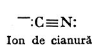
H—C≡N:

Forma nitrilică



$\overset{-}{:C}\equiv\overset{+}{N}$—H

Forma izonitrilică



$^{-}$:C≡N:

Ion de cianură

Metodele chimice nu permit o alegere între aceste două formule, fiindcă ele implică reacții ale ionului de cianură, din care nu se poate trage nici o concluzie asupra structurii acidului neionizat. Metodele fizice pledează în favoarea formei nitrilice. Spectrul Raman arată o frecvență intensă la 2094 cm^{-1}, atribuită formei nitrilice și una mult mai slabă, la 2062 cm^{-1}, atribuită formei izonitrilice. Din intensitățile celor două benzi s-a dedus că această formă din urmă este prezentă în proporție de 0,5% față de cea dintîi.

Moleculele acidului cianhidric sînt liniare ca ale acetilenei, din cauza hibridizării *sp* a atomului de carbon (p. 71). Acidul cianhidric este însă un acid incomparabil mai tare decît acetilena, din cauza efectului inductiv, atrăgător de electroni al atomului de azot, care pozitivează mult mai tare atomul de carbon vecin decît simplul efect de hibridizare din acetilenă (p. 88).

Distanțele interatomice, în acidul cianhidric, au fost determinate deosebit de exact din spectrul de microunde: distanța CN este de 1,1562 Å, iar distanța CH este de 1,0646 Å.

Cristalele de acid cianhidric sînt compuse, după cum s-a stabilit prin metoda razelor X, din șiruri lungi de molecule, așezate cap la coadă. Asemenea asociații de molecule, prin legături de hidrogen slabe, apar și în acidul cianhidric lichid:

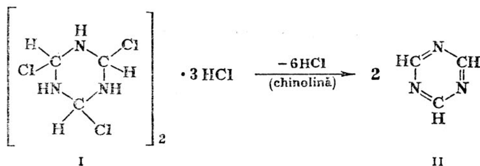
Aceasta explică constanta dielectrică enorm de mare a acidului cianhidric ($\varepsilon = 120$ la 17° și 205 la —13°) care nu este datorită deci unui moment electric prea mare al moleculelor (2,8 D). Cu toată constanta dielectrică mare, acidul cianhidric nu este un bun dizolvant pentru sărurile anorganice, ceea ce dovedește că moleculele sale nu au o putere de solvatare mare pentru ioni.

Proprietăți. Acidul cianhidric anhidru este un lichid incolor, mobil, cu p. f. 25,7°, p. t. —14,7° și d_{10} 0,702, miscibil cu apa și cu cei mai mulți dintre dizolvanții organici.

Acidul cianhidric este un acid foarte slab ($K_a = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$); nu înroșește hîrtia de turnesol. De aceea, soluțiile apoase ale cianurilor metalelor alcaline au reacție slab bazică și miros de acid cianhidric.

Urme de substanțe bazice (cianură de sodiu) transformă acidul cianhidric anhidru în polimeri amorfi, nedefiniți, de culoare închisă; în prezența urmelor de acizi (acid clorhidric, acid oxalic), acidul cianhidric se conservă însă indefinit. Soluțiile apoase se descompun la conservare dînd formiat de amoniu și substanțe brune amorfe. Încălzit cu acizi minerali, acidul cianhidric se hidrolizează, dînd acid formic și sarea de amoniu a acidului mineral. Redus cu hidrogen în stare născîndă, trece în metilamină.

Acidul cianhidric adiționează acid clorhidric uscat, polimerizîndu-se totodată și dă un compus cristalizat, cu formula I. Acesta pierde acid clorhidric (la tratare cu o bază: chinolina) dînd 1,3,5-triazina (II) (Ch. Grundmann, 1954):



Triazina simetrică formează cristale cu p. t. 86°; este foarte ușor solubilă în apă, iar în soluție suferă hidroliză rapidă trecînd, după cîteva minute, în formiat de amoniu. Despre un derivat al triazinei simetrice, acidul cianuric, v. p. 869.

Acidul cianhidric are un miros caracteristic de migdale amare care nu este perceput la fel de toți oamenii. Inspirat în concentrație mai mare, este un toxic puternic, și anume paralizează atît centrul (nervos) respirator cît și respirația fiecărei celule. La fel de toxic este acidul cianhidric și pentru insecte și ouăle lor. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea lui ca insecticid gazos. Și sărurile acidului cianhidric sînt toxice.

Săruri. Singure *cianurile metalelor alcaline* şi a *taliului(I)* au reţele ionice şi sînt solubile în apă. Aceste cianuri ionice sînt descompuse uşor de acizi, chiar de acidul carbonic; pot fi însă topite fără descompunere (NaCN, p. t. 563,7°; KCN 634,5°).

Cianura de amoniu, posedînd de asemenea reţea ionică, sublimă pe la 40°, cu disociere. Este extrem de toxică.

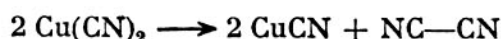
Cianura de calciu formează cu acidul cianhidric o sare dublă, $Ca(CN)_2 \cdot 2HCN$, stabilă pînă pe la 60°, şi care degajă acid cianhidric în contact cu apa. Se utilizează în combaterea insectelor vătămătoare.

Cianurile metalelor tranziţionale sînt insolubile în apă, cu excepţia *cianurii mercurice,* $Hg(CN)_2$, solubilă, deşi neionizată. Cercetarea cu raze X arată structura covalentă a cristalelor acestor cianuri. Astfel, cianura de argint este compusă din lanţuri infinite de forma —Ag—C—N——Ag—. Aceasta explică deosebirile ce se observă între reacţiile acestor cianuri şi ale cianurilor ionizate (v. p. 873). Cianura cuproasă (v. obţinerea mai departe) serveşte la prepararea nitrililor aromatici (p. 601).

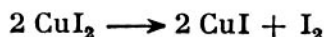
Multe dintre cianurile insolubile ale metalelor grele se dizolvă într-un exces de cianură de metal alcalin, formînd complecşi. Vom menţiona aici numai *ferocianura de potasiu,* $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$, a cărei principală sursă este în masele de la purificarea gazului de luminat, şi *fericianura de potasiu,* $K_3[Fe(CN)_6]$, care se prepară prin oxidarea celei dintîi, cu clor. Aceste săruri sînt solubile şi netoxice. Prin tratarea soluţiei lor cu acizi minerali se obţin acizii respectivi, în formă cristalizată. Aceşti acizi complecşi se descompun, prin încălzire, degajînd acid cianhidric.

Acidul cianhidric serveşte în mari cantităţi la fabricarea de mase plastice (p. 777 şi 844) şi ca insecticid. De asemenea, serveşte în numeroase sinteze organice (uneori sub formă de cianură), de ex. se adiţionează la aldehide şi cetone dînd cianhidrine (p. 675), la epoxizi (p. 517), la duble legături alchenice activate (p. 727) etc. Cianura de sodiu se mai utilizează la extragerea aurului din minereuri şi, între altele, în galvanoplastie şi în fotografie.

Cianul, *cianogenul* (Gay-Lussac, 1815), se degajă, ca gaz, la amestecarea soluţiei sulfatului de cupru cu cianură de sodiu. Din reacţie ar fi de aşteptat să ia naştere cianura cuprică, dar aceasta se descompune, în momentul formării, în cianură cuproasă şi cian, asemănîndu-se în aceasta cu iodura cuprică, nestabilă şi ea:



$$2\,Cu(CN)_2 \longrightarrow 2\,CuCN + NC{-}CN$$



$$2\,CuI_2 \longrightarrow 2\,CuI + I_2$$

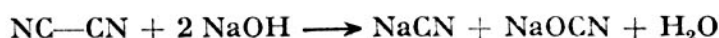
Cianurile altor metale bivalente sînt mai stabile; ele se descompun însă în mod asemănător, la temperatură mai înaltă, de ex. cianura de mercur, $Hg(CN)_2$, la 400°.

Înrudirea cianului cu acidul oxalic rezultă atît din formarea sa, prin deshidratarea oxamidei, $H_2NOC{-}CONH_2$, cît şi din hidroliza sa, care duce la acid oxalic.

Cianul este un gaz, p. f. —21°, cu miros puternic şi este toxic. Arde cu o flacără roşie, tivită cu albastru; temperatura flăcării este foarte înaltă, 4600°K. Încălzit la cca. 400° se polimerizează dînd *paracianul,* o substanţă cu greutate moleculară necunoscută $(CN)_n$. Acest polimer se formează, în parte, şi la prepararea cianului prin distilarea cianurii de mercur. Cianul se

dizolvă în apă, din care se precipită după cîtva timp, sub forma unui produs de polimerizare, amorf, brun.

Cianul reacţionează cu hidroxidul de sodiu, dînd naştere unui amestec de cianură şi cianat de sodiu:



$$NC{-}CN + 2\,NaOH \longrightarrow NaCN + NaOCN + H_2O$$

Reacţia aceasta este analoagă cu a halogenilor, de ex. a clorului, care, după cum se ştie, dă cu hidroxidul de sodiu clorura şi hipocloritul de sodiu. Reacţiile cianurilor au, de asemenea, o mare asemănare cu ale halogenurilor, fapt de care se face uz în chimia analitică. O astfel de analogie cu halogenii se întîlneşte şi la acidul tiocianic (pseudohalogeni).

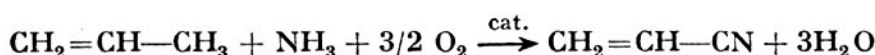
Acrilonitrilul, *cianura de vinil*, $CH_2{=}CH{-}CN$, un lichid cu p. f. 78°, solubil în apă, se prepară prin deshidratarea etilencianhidrinei (p. 517):

$$HOCH_2{-}CH_2{-}CN \longrightarrow H_2O + CH_2{=}CH{-}CN$$

sau prin adiţia acidului cianhidric la acetilenă, în prezenţa aceluiaşi catalizator care serveşte la formarea vinilacetilenei prin polimerizarea acetilenei (p. 289):

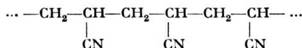
$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}N \longrightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$$

Un procedeu recent, cu mari perspective economice, porneşte de la propenă, care se transformă direct în acrilonitril, prin reacţie cu amoniacul, în prezenţa oxigenului, la 480°:



$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + NH_3 + 3/2\ O_2 \xrightarrow{\text{cat.}} CH_2{=}CH{-}CN + 3H_2O$$

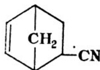
Prin polimerizarea acrilonitrilului se obţine un polimer, cu greutatea moleculară 35 000—50 000, ce serveşte la fabricarea de fibre sintetice *(melana, orlon)*:



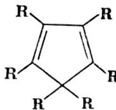
$$\cdots{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{-}\cdots$$

Copolimerul acrilonitrilului cu butadiena este un cauciuc sintetic de mare valoare *(SKN* sau *Buna N)*.

Dubla legătură a acrilonitrilului este excepţional de reactivă. Cu ciclopentadiena, acrilonitrilul reacţionează după schema sintezelor dien (p. 298), dînd un compus biciclic (I); în prezenţa unui catalizator (hidroxidul de trimetil-benzil-amoniu) reacţia aceasta nu mai are loc, dar se înlocuiesc toţi cei şase atomi de hidrogen ai ciclopentadienei cu resturi de cianetil (II, în care R este CH_2CH_2CN):



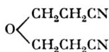
I

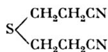


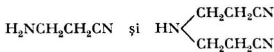
II

La dubla legătură a acrilonitrilului se adiționează, deosebit de ușor, reactanți nucleofili (v. p. 727), după schema generală:

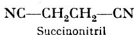
în care HX poate fi: H_2O, H_2S, RR'NH, HCl, HBr, HCN, ROH, compuși cu metilen activ etc. Următorii compuși se obțin prin asemenea reacții de „cianoetilare", cu: apă, hidrogen sulfurat și amoniac lichid:



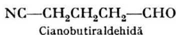




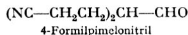
Prin adiția acidului cianhidric și a acetaldehidei la acrilonitril, se obțin:



Succinonitril



Cianobutiraldehidă



4-Formilpimelonitril

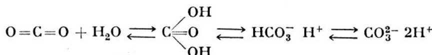
Datorită acestei mari reactivități, acrilonitrilul are numeroase aplicații sintetice.

IV. DERIVAȚII ACIDULUI CARBONIC

Capitolul acesta tratează despre compuși cu grupe funcționale tetravalente. Prin natura lucrurilor, compușii din această clasă conțin un atom de carbon central, de care sînt legați doi, trei sau patru atomi ai altor elemente (diferite de carbon și hidrogen). Compușii aceștia pot fi considerați ca derivați funcționali ai acidului carbonic. Această concepție stă la baza clasificării ce urmează [1].

Acidul ortocarbonic, $C(OH)_4$, nu există. Prin aceasta, carbonul se deosebește de siliciu care nu formează decît un acid liber (cu un singur atom Si), acidul silicic, $Si(OH)_4$, nestabil. Tendința atomului de carbon de a forma duble legături (mai stabile din cauza conjugării carboxilice, v. p. 747) are drept urmare, în cazul acesta, formarea acidului carbonic, $CO(OH)_2$, și a bioxidului de carbon, CO_2, ultimul fiind compusul cel mai stabil din această serie.

Acidul carbonic nu poate fi izolat în stare pură; el există însă în soluția apoasă a bioxidului de carbon, în echilibru cu acest oxid și în parte cu ionii săi:



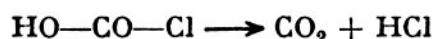
Echilibrul este mult deplasat spre stînga. Cea mai mare parte din bioxidul de carbon este dizolvat fizic; acidul carbonic este conținut în soluție numai în concentrație mică.

---

[1] Prin derogare de la acest principiu de clasificare, compușii cu patru grupe funcționale monovalente legate de același atom de carbon, de tipul CCl_4 și $C(NO_2)_4$ etc., care formal s-ar fi cuvenit să fie înglobați în capitolul de față, au fost tratați împreună cu compușii analogi cu funcțiune monovalentă, cu care se aseamănă mult prin comportarea lor.

Sărurile acidului carbonic aparţin domeniului chimiei anorganice. Ne vom ocupa, în cele ce urmează, numai de derivaţii funcţionali covalenţi ai acestui acid.

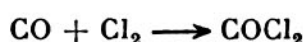
Fiind un acid bibazic, ar fi de aşteptat ca acidul carbonic să formeze o monoclorură şi o diclorură, un monoester şi un diester etc. Derivaţii monofuncţionali sînt însă nestabili, şi cei mai mulţi necunoscuţi în stare liberă, fiindcă se descompun în modul următor, formulat pentru monoclorura ipotetică:



$$HO{-}CO{-}Cl \longrightarrow CO_2 + HCl$$

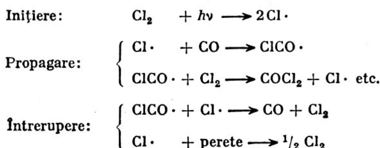
1. HALOGENURI ŞI ESTERI AI ACIDULUI CARBONIC

Clorura de carbonil (fosgenul), $COCl_2$, se formează prin reacţia clorului cu oxidul de carbon, la lumina soarelui:



$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

Prin analiza cinetică şi măsurarea randamentului cuantic, s-a stabilit că această reacţie decurge prin lanţuri, după schema următoare (v. şi p. 421):

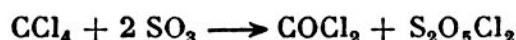


Iniţiere: $Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl\cdot$

Propagare: $Cl\cdot + CO \longrightarrow ClCO\cdot$; $ClCO\cdot + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 + Cl\cdot$ etc.

Întrerupere: $ClCO\cdot + Cl\cdot \longrightarrow CO + Cl_2$; $Cl\cdot + \text{perete} \longrightarrow {}^1/_2\,Cl_2$

Fosgenul se poate obţine, în laborator, din tetraclorură de carbon şi acid sulfuric fumans:



$$CCl_4 + 2\,SO_3 \longrightarrow COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

Combinarea clorului cu oxidul de carbon poate avea loc şi la întuneric, însă la temperatură înaltă, cca. 125°, în condiţiile unei catalize heterogene. Catalizatorul întrebuinţat în industrie este cărbunele activ.

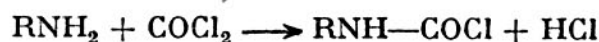
Fosgenul este un gaz uşor lichefiabil (p. t. —128°; p. f. +7,6°; d_4 1,42). Are reacţiile unei cloruri acide; cu apa se hidrolizează formînd bioxid de carbon şi acid clorhidric. Se dizolvă uşor în benzen şi în toluen.

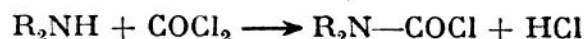
Reacţiile fosgenului cu alcoolii vor fi descrise mai departe.

Fosgenul reacţionează cu amoniacul şi cu aminele primare sau secundare, în diferite moduri, după condiţiile de lucru. Cu amoniacul, la 500° (nu la 400°) se formează *clorura de carbamil* (aşa-numita „clorură de uree“):

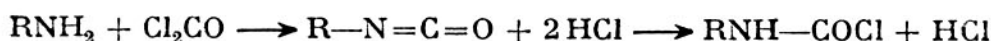
$$NH_3 + COCl_2 \longrightarrow H_2N{-}COCl + HCl$$

Cu aminele primare și secundare, reacția decurge în mod similar, la 275°. Se obțin derivați substituiți la azot ai clorurii acidului carbamic:


$$RNH_2 + COCl_2 \longrightarrow RNH{-}COCl + HCl$$

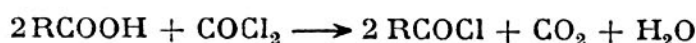

$$R_2NH + COCl_2 \longrightarrow R_2N{-}COCl + HCl$$

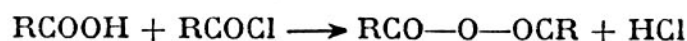
În cazul aminelor primare se formează intermediar (la 275°) *izocianați*, care adiționează însă HCl la răcire (v. și p. 863):


$$RNH_2 + Cl_2CO \longrightarrow R{-}N{=}C{=}O + 2\,HCl \longrightarrow RNH{-}COCl + HCl$$

Aminele aromatice reacționează cu fosgenul mult mai ușor decît cele alifatice.

Fosgenul reacționează cu acizii carboxilici, dînd cloruri acide sau anhidride:


$$2\,RCOOH + COCl_2 \longrightarrow 2\,RCOCl + CO_2 + H_2O$$

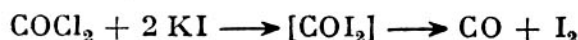

$$RCOOH + RCOCl \longrightarrow RCO{-}O{-}OCR + HCl$$

Fosgenul reacționează normal în sinteza cetonelor după Friedel-Crafts (p. 667). În industrie fosgenul este utilizat la fabricarea de coloranți și de izocianați.

Fosgenul este unul dintre toxicele cele mai de temut, cu atît mai mult cu cît mirosul său relativ slab, de fîn umed, nu constituie un semnal de alarmă eficace. Fosgenul are o acțiune locală asupra mucoasei plămînului pe care o corodează și o face permeabilă pentru serul sanguin. Ca urmare, plămînul se umple cu lichid, se produce un edem pulmonar. Acțiunea aceasta a fosgenului (și a altor toxice gazoase „sufocante", cum sînt clorul, cloropicrina, Cl_3CNO_2 etc.) este *aditivă*, adică efectul produs asupra organismului de o concentrație mare, respirată un timp scurt, este același ca efectul produs de o concentrație mică, respirată un timp lung. Prin aceasta fosgenul se deosebește de *toxicele resorbtive*, cum sînt acidul cianhidric și oxidul de carbon. Față de acestea, organismul are o oarecare putere de detoxifiere, așa că ele pot fi suportate, în concentrații mici, un timp îndelungat; produc însă, în concentrații mari, un efect fulgerător.

Fluorura de carbonil, COF_2, a fost obținută din fosgen și fluorură de antimoniu. Este un gaz, cu p. f. —83°, care se hidrolizează ușor cu apa.

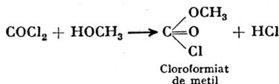
Bromura de carbonil, $COBr_2$, este un lichid care fierbe la 65° cu descompunere, asemănîndu-se în reacțiile sale cu fosgenul. Este interesant că *iodura de carbonil* nu poate exista: la tratarea fosgenului cu o soluție de iodură de potasiu se pune în libertate iod, fără îndoială în urma formării intermediare a iodurii de carbonil:


$$COCl_2 + 2\,KI \longrightarrow [COI_2] \longrightarrow CO + I_2$$

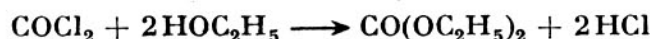
Esterii acidului carbonic. Esterii acizi de tipul CO(OR)(OH), ce se formează probabil prin acțiunea bioxidului de carbon asupra alcoolilor, nu se pot izola, asemănîndu-se în aceasta cu acidul carbonic însuși. Săruri ale monoesterilor, cum este $C_2H_5O{-}CO{-}OK$, se obțin cristalizate, din C_2H_5OK și CO_2; apa le descompune în $KHCO_3$ și C_2H_5OH.

Metoda cea mai practică pentru obținerea esterilor acidului carbonic pornește de la fosgen. Prin tratarea fosgenului cu un mol de alcool se obține

o clorură-ester a acidului carbonic:

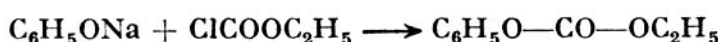


Cu un exces de alcool se formează esterii neutri, *carbonații de alchil*:



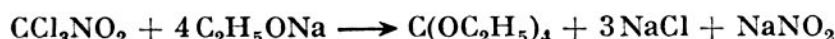
La fel reacționează și fenolii, respectiv fenoxizii de sodiu.

Cloroformiatul de metil (p. f. 71°) și *cloroformiatul de etil* (p. f. 93°) sînt lichide cu miros neplăcut, ce dau reacții normale de cloruri acide, de ex.:



Carbonatul de metil, $CO(OCH_3)_2$ (p. f. 91°), și *carbonatul de etil*, $CO(OC_2H_5)_2$ (p. f. 126°), sînt lichide cu miros plăcut și comportare de esteri; *carbonatul de fenil*, $CO(OC_6H_5)_2$, formează cristale cu p. t. 80°.

Ortocarbonatul de etil se obține din cloropicrină (p. 545) și etoxid de sodiu:

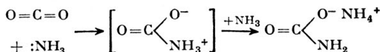


(Lucrîndu-se la fel cu CCl_4, se obține ortoformiat de etil, $HC(OC_2H_5)_3$.) Ortocarbonatul de etil reacționează cu aldehidele și cetonele dînd acetali, respectiv cetali (v. p. 674) și cu compușii organo-magnezieni, RMgX, dînd ortoesteri, $RC(OC_2H_5)_3$ (compară cu p. 664).

2. AMIDELE ȘI HIDRAZIDELE ACIDULUI CARBONIC

Ca și în cazul altor acizi bibazici, teoria structurii prevede existența unei monoamide a acidului carbonic, *acidul carbamic*, $H_2N-COOH$, și a unei diamide, *carbamida* sau *ureea*, $H_2N-CO-NH_2$. Acidul carbamic nu este cunoscut în stare liberă, din cauza tendinței sale mari de a se descompune în CO_2 și NH_3; se cunosc însă săruri și derivați funcționali ai săi.

Carbamați. *Carbamatul de amoniu* se formează prin combinarea directă a bioxidului de carbon cu amoniac sau prin introducerea celor două gaze într-un dizolvant inert, cum este alcoolul sau petrolul:

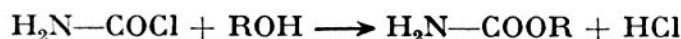


La 69—70°, la presiunea obișnuită, carbamatul de amoniu este disociat în cele două gaze componente, care se recombină însă la răcire. Prin încălzirea carbamatului de amoniu în vas închis se formează uree (v. mai jos).

Carbonatul de amoniu industrial conține de obicei cantități mai mari sau mai mici de carbamat de amoniu. Acesta din urmă dă o sare de calciu

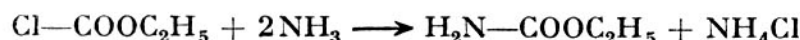
solubilă, deosebindu-se astfel de carbonat. Prin încălzirea blîndă a soluției apoase de carbamat de amoniu, la 60°, se formează carbonat de amoniu, prin hidroliză. Prin acidularea soluțiilor de carbamat se degajă CO_2.

Uretani. *Esterii acidului carbamic*, numiți *uretani*, se prepară din clorură de carbamil și alcooli:



$$H_2N—COCl + ROH \longrightarrow H_2N—COOR + HCl$$

din cloroformiați sau carbonați de alchil și amoniac:



$$Cl—COOC_2H_5 + 2NH_3 \longrightarrow H_2N—COOC_2H_5 + NH_4Cl$$

$$CO(OC_2H_5)_2 + NH_3 \longrightarrow H_2N—COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

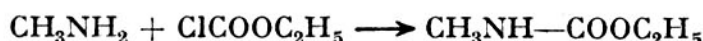
precum și din acid cianic, prin adiție de alcooli:

$$HN{=}C{=}O + C_2H_5OH \longrightarrow H_2N—COOC_2H_5$$

În această reacție din urmă se formează și esteri ai acidului alofanic (v. p. 862).

Uretanii sînt compuși stabili, cristalizați, volatili, puțin solubili în apă, solubili în alcool și eter. *Carbamatul de metil*, $H_2N—COOCH_3$, are p. t. 54° și p. f. 177°; *carbamatul de etil, uretanul*, $H_2N—COOC_2H_5$, p. t. 50°, p. f. 184°. Bazicitatea grupei NH_2, în uretani, este complet inhibată din cauza conjugării cu grupa carbonil vecină. Ca și alte amide, uretanii tratați, în soluție eterică, cu sodiu metalic, dau compuși sodați la azot. Uretanii au o putere inhibantă slabă asupra creșterii embrionilor vegetali și a tumorilor maligne la animale.

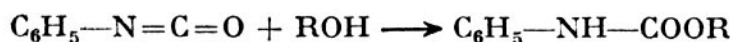
N-*Alchil-uretanii* se obțin prin reacții analoage celor de mai sus, în care amoniacul este înlocuit prin amine primare sau secundare:



$$CH_3NH_2 + ClCOOC_2H_5 \longrightarrow CH_3NH—COOC_2H_5$$

N-*Metiluretanul* astfel obținut (lichid; p. f. 170°) servea înainte la prepararea diazometanului (p. 612).

Izocianații de alchil sau de aril reacționează ușor cu alcoolii, dînd N-alchil- sau N-aril-uretani:



$$C_6H_5—N{=}C{=}O + ROH \longrightarrow C_6H_5—NH—COOR$$

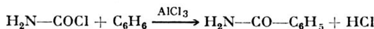
Acești compuși sînt substanțe solide, cristalizate, cu puncte de topire caracteristice. De aceea, izocianații de fenil și de α-naftil servesc ca reactivi specifici pentru alcooli.

Despre apariția uretanilor în degradarea azidelor după Curtius, v. p. 837.

Clorurile acidului carbamic și ale derivaților săi substituiți la azot, ale căror preparări au fost arătate mai sus (p. 846), sînt substanțe solide, cristalizate. *Clorura de carbamil* sau „clorura de uree", $H_2N—COCl$, p. t. 50°, p. f. 61—62°, disociază la temperatura de fierbere, dînd acid cianic, care în parte se polimerizează în ciamelidă. Aceleași transformări se produc la conservare. *Clorura de* N-*metilcarbamil*, $CH_3NH—COCl$, p. t. 90°, p. f. 94°, fierbe în aparență fără descompunere, dar disociază în realitate în izocianat de metil, $CH_3N{=}C{=}O$ și HCl, care se recombină la răcire. La fel se comportă *clorura de* N-*fenilcarbamil*, $C_6H_5NH—COCl$, p. t. 58—59°.

Mai stabile sînt clorurile de carbamil disubstituite la azot, obținute din amine secundare și fosgen, ca de ex. *clorura de dimetilcarbamil*, $(CH_3)_2N—COCl$, lichid cu p. f. 167°.

Aceste cloruri de carbamil reacționează cu hidrocarburile aromatice, în prezența clorurii de aluminiu, dînd amide de acizi aromatici:



$$H_2N—COCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} H_2N—CO—C_6H_5 + HCl$$

Ureea, *carbamida, diamida acidului carbonic,* $H_2N—CO—NH_2$ (descoperită în 1773 de Rouelle, sintetizată întîi de Wöhler, 1828) este un produs normal de dezasimilație al substanțelor azotate din organism. Omul adult elimină zilnic, în urină, 25—30 g de uree. Pentru izolarea ureei se concentrează urina prin fierbere și se adaugă acid azotic conc., care precipită azotat de uree greu solubil.

Sinteza istorică a ureei a fost realizată prin încălzirea cianatului de amoniu, în soluție apoasă, la 100°:

$$OCNNH_4 \rightleftarrows H_2N—CO—NH_2$$

Cercetarea ulterioară a acestei reacții a arătat că, în soluție apoasă, se stabilește un echilibru între cianatul de amoniu și uree. Fie că se pornește de la una, fie de la cealaltă dintre aceste combinații, soluția conține, după cîtva timp de fierbere, 4—5% cianat de amoniu, iar restul uree. S-a dovedit, pe de altă parte, că izomerizarea cianatului de amoniu, în uree, se produce cam de 30 de ori mai repede într-un mediu în care nu este ionizat, ca alcoolul, decît în apă. De aici rezultă că formarea ureei, din cianatul de amoniu, nu este o reacție între ionii OCN^- și NH_4^+, ci între acidul cianic neionizat și amoniac, comparabilă cu adiția nucleofilă a amoniacului la esterii acidului izocianic (p. 864):

$$O=C=NH + NH_3 \longrightarrow H_2N—CO—NH_2$$

Reacția se poate efectua concentrînd soluția apoasă ce conține cantități echivalente de cianat de potasiu și sulfat de amoniu. Cristalizează întîi sulfatul de potasiu; filtratul se evaporă apoi la sec, iar ureea se extrage cu alcool cald.

Cianatul de amoniu solid este nestabil; el se transformă în uree după cîteva zile de la preparare.

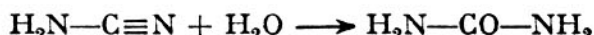
Industrial se fabrică ureea, în mari cantități, prin încălzirea bioxidului de carbon cu amoniac, la 130°, sub presiune de cca. 50 at, în autoclave de oțel special, rezistent la coroziune. Carbamatul de amoniu, care ia naștere întîi, pierde în aceste condiții o moleculă de apă:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow H_2N—COONH_4 \longrightarrow H_2N—CO—NH_2 + H_2O$$

Se mai formează uree pe următoarele căi: din fosgen și amoniac:

$$COCl_2 + 4NH_3 \longrightarrow H_2N—CO—NH_2 + 2NH_4Cl$$

prin adiția apei la cianamidă, o reacție catalizată de cantități mici de acid (procedeu industrial părăsit):



$$H_2N—C\equiv N + H_2O \longrightarrow H_2N—CO—NH_2$$

și prin hidroliza parțială a guanidinei:

$$HN=C(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow H_3N + O=C(NH_2)_2$$

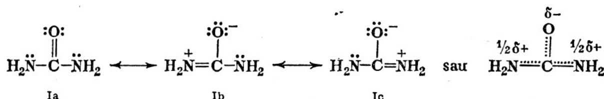
Proprietăți. Ureea formează cristale incolore, cu p. t. 132,7°. Este ușor solubilă în apă, mai greu în alcool și insolubilă în eter și în hidrocarburi.

Ureea este, ca toate amidele, o bază extrem de slabă; ea formează săruri numai cu un echivalent de acid. Azotatul și oxalatul de uree sînt mai greu solubili și servesc la izolarea ei.

Structură. Măsurători exacte de distanțe interatomice prin metoda razelor X, la ureea cristalizată, au arătat că distanța CO este de 1,262 Å, iar cele două distanțe CN, egale între ele, de 1,335 Å. În moleculele fără conjugare distanțele C—O și C=O sînt 1,43 Å și 1,21 Å, iar distan-

țele C—N și C=N sînt 1,47 Å și 1,27 Å (v. tabela, p. 86). După cum se vede, distanța CO din uree este mai lungă decît în cetone, iar distanța CN este considerabil mai scurtă decît în amine și în alte molecule neconjugate. Măsurătorile mai arată că molecula este plană și simetrică, iar unghiurile nu sînt prea depărtate de 120° (unghiul NCO este de 121°, iar unghiul NCN este de 118°) (J. Donohue, 1952). Prin metoda razelor X nu se pot localiza atomii de hidrogen, dar aceasta s-a putut face prin metoda rezonanței magnetice nucleare și prin metoda difracției neutronilor. S-a găsit că atomii de hidrogen sînt coplanari cu ceilalți atomi din moleculă.

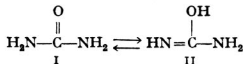
Rezultă, din aceste măsurători, o conjugare de același tip ca în amidele acizilor carboxilici, dar mai puternică, între electronii π ai dublei legături C=O și electronii neparticipanți ai atomilor de azot. Repartiția electronilor se reprezintă prin următoarele structuri limită:



Electronii sînt în mare măsură distribuiți conform structurilor cu sarcini despărțite Ib și Ic, după cum reiese din momentul electric mare al ureei (μ = 4,56 D).

Bazicitatea redusă a grupelor NH_2 și lipsa de reactivitate a grupei CO, față de reactanții nucleofili, confirmă conjugarea descrisă mai sus.

S-a luat în considerație, în trecut, o tautomerie între două forme: ureea (I) și izoureea (II):



Nu există nici o indicație experimentală despre existența unei forme tautomere II, în soluție sau în stare solidă (se cunosc însă derivați O-alchilați ai ureei, care derivă de la forma II; v. p. 854). Dacă există un echilibru I $\rightleftarrows$ II, el este aproape complet deplasat spre stînga.

Este dovedit că în cationul sărurilor ureei cu acizii tari, protonul este legat de oxigen, la fel ca în celelalte amide (R. Mecke, 1961).

Reacții. 1. Prin încălzire peste punctul de topire, ureea se descompune dînd *acid cianic* (p. 862). Dacă încălzirea nu este prea puternică, acidul cianic format reacționează cu ureea, dînd *biuret* (v. p. 855).

2. Ureea este hidrolizată de acizi și de baze, sau chiar de apa singură peste 100°:

$$H_2N—CO—NH_2 + H_2O \longrightarrow 2\,NH_3 + CO_2$$

Hidroliza ureei poate fi efectuată de o enzimă, *ureeaza*, un proces care are loc și în cursul fermentației amoniacale a urinei prin microorganisme. Reacția aceasta servește pentru dozarea ureei din sînge; se hidrolizează ureea cu ureează din fasole soia și se titrează amoniacul format sau (sub formă de micrometodă) se dozează amoniacul colorimetric cu reactiv Nessler.

3. Ureea reacționează cu hipoclorit sau hipobromit, în condițiile reacției de degradare Hofmann a amidelor, și dă azot, bioxid de carbon și apă. Reacția aceasta, deși nu tocmai cantitativă, se utilizează adesea pentru dozarea ureei în laboratoare de chimie biologică. În cursul acestei reacții se formează ca intermediar, după cum se vede ușor din formule, hidrazină. Aceasta poate fi ușor pusă în evidență prin adăugare de benzaldehidă, cu care dă azina (P. Șestakov, 1903).

4. Cu acidul azotos și cu oxizii de azot, ureea reacționează normal, trecînd în azot, bioxid de carbon și apă. Pe această reacție se bazează întrebuințarea ureei pentru îndepărtarea oxizilor de azot din acidul azotic concentrat.

Prin dizolvarea azotatului de uree în acid sulfuric conc. răcit se formează *nitroureea*, $H_2N—CO—NH—NO_2$, formulată probabil mai corect ca: $H_2N—CO—N{=}NO—OH$, fiindcă substanța aceasta este un acid tare, ale cărui săruri reacționează neutru. Nitroureea formează cristale, cu p. t. 159° (desc.). Soluția apoasă se descompune la ușoară încălzire. În soluție de acetonă, nitroureea se descompune în acid cianic (care se polimerizează dînd ciamelidă) și în *nitramidă*, $H_2N—NO_2$ (care se descompune în N_2O și H_2O). Datorită acestei reacții de descompunere, nitroureea este folosită ca o sursă de acid cianic, de ex. în reacții cu amine (v. p. 853). Redusă, cel mai bine electrolitic, nitroureea trece în semicarbazidă.

5. Ureea formează cu două molecule de xanthidrol un produs de condensare insolubil, ce servește la determinarea sa cantitativă (v. vol. II).

6. Ureea se condensează cu formaldehida, în soluție apoasă, neutră sau slab bazică, dînd metilolureea și dimetilolureea:

$$H_2N—CO—NH—CH_2OH \qquad HOCH_2—NH—CO—NH—CH_2OH$$

În soluție bazică sau acidă se obține o rășină macromoleculară, cu formula probabilă schematizată:

```
··· —CH2—NH—CO—NH—CH2—N—CH2—NH—CO—N—CH2—N—CH2— ···
                       |              |      |
                       CO           CH2OH    CO
                       |                     |
                       NH2                   NH—CH2OH
```

Produsul acesta reprezintă primul stadiu la fabricarea *rășinilor de uree (rășini carbamidice)* de mare însemnătate tehnică. Rășinile de uree se întăresc la încălzire, ireversibil, ca bachelita (p. 690). Produsul macromolecular filiform, formulat mai sus, este analog cu resolul de la fabricarea bachelitei și are, ca și acest produs, proprietăți termoplastice. După ce, în prealabil, a fost amestecat cu materiale de umplutură, cum sînt fibre de celuloză, și cu coloranți, produsul acesta este presat în forme încălzite, unde are loc o condensare între macromolecule, prin participarea grupelor CH_2OH pe care le mai conțin. Rășina finală este compusă din macromolecule tridimensionale și este insolubilă și infuzibilă, ca resita:

```
      —CH2—N—CH2—   —CH2—N—CH2—
           |             |
           CO            CO
           |             |
—N—CH2—N—CH2—N—CH2—N—CH2—N—CH2—
 |            |            |
 CO           CO           CO
 |            |            |
—N—CH2—N—CH2—N—CH2—N—CH2—N—CH2—
        |            |
        CO           CO
        |            |
   —CH2—N—CH2—  —CH2—N—CH2—
```

Rășinile de uree se utilizează ca mase de presare și ca materiale laminate, întocmai ca bachelita, față de care au avantajul unei culori mai deschise. Prin condensarea ureei cu un exces de formaldehidă se obține un foarte bun clei pentru lemn (clei Kaurit).

Aducți cu uree. Ureea are proprietatea remarcabilă de a forma cu diferiți compuși alifatici, cum sînt *n*-alcanii superiori și unii dintre acizii din grăsimi, produși de adiție cristalizați (M. F. Bengen, 1940). Moleculele de uree sînt unite între ele în cristalul normal (sistemul tetragonal)

prin legături de hidrogen (ceea ce explică punctul de topire înalt al acestei substanțe). Rețeaua ureei în aduct este astfel deformată, încît are o simetrie hexagonală, cu moleculele de uree (unite între ele tot prin legături de hidrogen) situate de-a lungul muchiilor unor prisme hexagonale întru totul asemănătoare unui fagure de albine. Spațiul din centrul acestor prisme are formă de canale de lungime infinită, care permit exact încorporarea moleculelor de *n*-alcani sau a altor molecule cu formă alungită. Moleculele acestea străine sînt atrase de pereții canalului numai prin forțe van der Waals. Aducții nu sînt deci compuși chimici în adevăratul sens al cuvîntului, căci ei nu există decît în stare solidă. Se înțelege astfel pentru ce nu formează aducți decît *n*-alcanii cu molecule mai lungi decît C_7 și pentru ce o catenă laterală CH_3, la mijlocul catenei *n*-alcanului, împiedică formarea aductului, în timp ce o asemenea catenă laterală sau un inel ciclohexanic, la marginea catenei lungi, nu inhibă formarea sa.

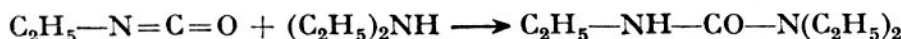
Aducții cu uree se utilizează pentru a separa hidrocarburi, alcooli, acizi etc. cu catene normale, de compuși similari cu catene neliniare sau ciclice. Așa de ex., acizii saturați din grăsimi și acidul oleic formează aducți, în timp ce acizii linolic și linolenic nu formează.

Derivați N-alchilați și N-arilați ai ureei. 1. Sinteza lui Wöhler a ureei poate fi extinsă la obținerea derivaților N-substituiți ai ureei, condensîndu-se amine primare sau secundare cu acid cianic:

$$HN{=}C{=}O + C_2H_5NH_2 \longrightarrow H_2N{-}CO{-}NH{-}C_2H_5$$

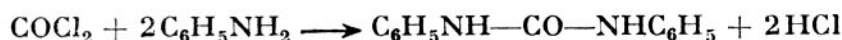
Acidul cianic se introduce de obicei în reacție sub formă de cianat de potasiu și aminele sub formă de clorhidrat; se poate, de asemenea, utiliza nitrouree. Izocianații de alchil și de aril reacționează în mod asemănător:

$$C_6H_5{-}N{=}C{=}O + NH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}NH{-}CO{-}NH_2$$



$$C_2H_5{-}N{=}C{=}O + (C_2H_5)_2NH \longrightarrow C_2H_5{-}NH{-}CO{-}N(C_2H_5)_2$$

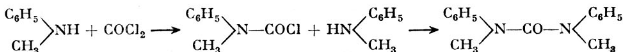
2. Introducînd un curent de fosgen într-o soluție de anilină în apă, se precipită N,N'-*difenilureea* simetrică, insolubilă (p. t. 239°):



$$COCl_2 + 2C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH{-}CO{-}NHC_6H_5 + 2HCl$$

Reacția servește la recunoașterea fosgenului.

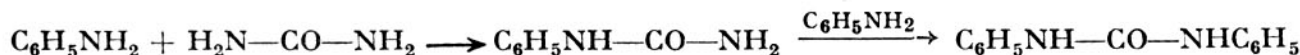
3. Clorurile de carbamil reacționează cu amoniac și cu amine primare sau secundare, dînd uree substituite:



$$(C_6H_5)(CH_3)NH + COCl_2 \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)N{-}COCl + HN(C_6H_5)(CH_3) \longrightarrow (C_6H_5)(CH_3)N{-}CO{-}N(C_6H_5)(CH_3)$$

4. Ureea reacționează ușor cu amine primare, la încălzirea soluțiilor apoase sau acetice:

$$CH_3NH_2 + H_2N{-}CO{-}NH_2 \longrightarrow CH_3NH{-}CO{-}NH_2 + NH_3$$



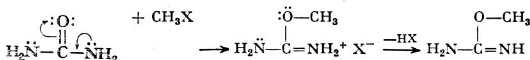
$$C_6H_5NH_2 + H_2N{-}CO{-}NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH{-}CO{-}NH_2 \xrightarrow{C_6H_5NH_2} C_6H_5NH{-}CO{-}NHC_6H_5$$

N-Alchil-ureele sînt substanțe cristaline, cu puncte de topire mai scăzute decît ureea. Monoalchil-ureele se descompun la încălzire, dînd amine primare și polimeri ai acidului cianic. Derivații substituiți la ambii atomi de azot pot fi distilați fără descompunere.

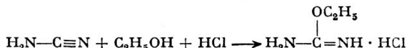
Compușii alchilați ai ureei sînt baze (monoacide) mai tari decît ureea. Compușii monoalchilați dau ușor, cu acid azotos, nitrozo-derivați, care servesc la prepararea diazo-alcanilor.

N-*Metilureea*, $CH_3NH{-}CO{-}NH_2$, p. t. 102°; N-*Etilureea*, $C_2H_5NH{-}CO{-}NH_2$, p. t. 92°; N,N'-*Dietilureea*, $(C_2H_5{-}NH)_2CO$, p. t. 112°, p. f. 263°; N,N-*Dietilureea*, $(C_2H_5)_2N{-}CO{-}NH_2$, p. t. 75°. N,N'-*Dimetil*-N,N'-*difenilureea*, $(C_6H_5(CH_3)N)_2CO$, p. t. 121°, p. f. 350°, servește ca stabilizator, pentru pulberea fără fum, sub numele de centralită.

Derivaţi O-alchilaţi ai ureei. De la uree derivă două serii de compuşi alchilaţi izomeri. Ureea prezintă deci fenomenul tautomeriei. O-Alchil-ureele (alchil-izoureele) simple se obţin prin alchilarea directă a ureei, cu iodură sau sulfat de alchil:

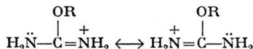


sau prin adiţia alcoolilor la cianamidă, sub influenţa acidului clorhidric uscat:



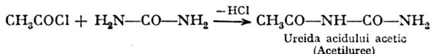
O-Alchil-ureele reacţionează cu acid clorhidric concentrat, dînd uree şi clorura de alchil respectivă.

Din sărurile de O-alchil-uree se pot pune în libertate bazele libere respective. Acestea sînt baze mult mai tari decît N-alchil-ureele izomere, care sînt numai puţin mai bazice decît ureea nesubstituită. În bazele libere de O-alchil-uree, conjugarea ureei este suprimată, iar electronii neparticipanţi sînt localizaţi la grupa NH şi deci în întregime disponibili pentru a fixa un proton. În cationul care ia naştere astfel devine posibilă o conjugare izovalentă:



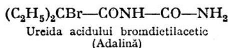
Această conjugare este analoagă aceleia din amidine (p. 835) şi stabilizează cationul format. De aceea O-alchil-ureele sînt baze tari.

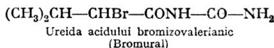
Ureide. Derivaţii N-acilaţi ai ureei, cu caracter de amide, numiţi *ureide*, se obţin prin acţiunea clorurilor acide sau a anhidridelor asupra ureei:



Formilureea, $HCONH-CO-NH_2$, p. t. 168°. *Acetilureea*, CH_3CONH- $-CO-NH_2$, ace mătăsoase cu p. t. 218°, se descompune la încălzire, în acetamidă şi acid cianuric. *N,N'-Diacetilureea*, $CH_3CONH-CO-NHCOCH_3$, cu p. t. 153°, sublimă fără descompunere; se obţine din acetamidă şi fosgen.

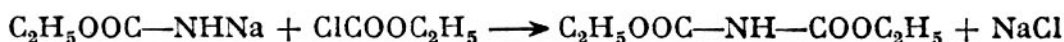
Aplicaţii practice au ureidele unor acizi bromuraţi, cum sînt:





Ambele sînt medicamente cu acţiune hipnotică. Deosebit de importante sînt ureidele ciclice ale acizilor dicarboxilici (v. vol. II).

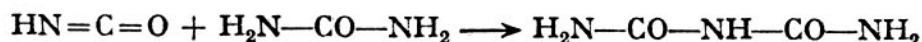
Derivaţi ai acidului imido-dicarboxilic. Acidul cu formula $HN(COOH)_2$ nu există în stare liberă, după cum nu există nici acidul carbamic. Esterii săi au fost însă obţinuţi prin diferite metode, de ex. din combinaţia sodată a uretanului (p. 849) şi un cloroformiat (p. 848):



Imido-dicarboxilatul de etil, $HN(COOC_2H_5)_2$, p. t. 50°, p. f. 215—220°, este remarcabil prin stabilitatea sării sale de sodiu, $NaN(COOC_2H_5)_2$.

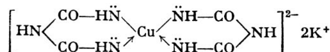
Acidul alofanic, $H_2N—CO—NH—COOH$, monoamida acidului imido-dicarboxilic, este şi el necunoscut în stare liberă, dar au fost izolate săruri şi esteri ai săi. Aceştia din urmă se formează, alături de uretani, în reacția acidului cianic cu alcoolii (p. 862).

Diamida acidului imido-dicarboxilic („alofanamida"), numită de obicei *biuret*, ia naştere în reacţia dintre acidul cianic şi uree:

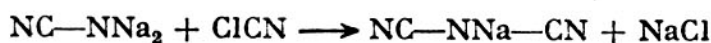


$$HN{=}C{=}O + H_2N—CO—NH_2 \longrightarrow H_2N—CO—NH—CO—NH_2$$

şi se formează de aceea, alături de polimerii acidului cianuric, la încălzirea blîndă a ureei peste punctul ei de topire. Încălzit la temperatură mai înaltă, biuretul se descompune în amoniac şi acid cianuric. Cu sulfat de cupru, în soluţie bazică, biuretul dă un complex de culoare roşu-închis (reacţie de recunoaştere a ureei, după A. W. Hofmann):



Dicianimida, $NC—NH—CN$, dinitrilul acidului imido-dicarboxilic, se obţine sub forma sării sale de sodiu, din cianamidă de sodiu şi clorcian:



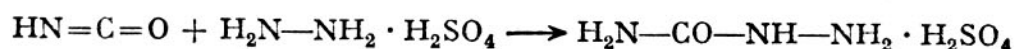
$$NC—NNa_2 + ClCN \longrightarrow NC—NNa—CN + NaCl$$

Dicianimida este remarcabilă prin aciditatea sa pronunţată. Sarea sa de sodiu, stabilă, este solubilă în apă, cu reacţie neutră.

Esterul acidului nitrilo-tricarboxilic, $N(COOC_2H_5)_3$, un ulei incolor şi inodor, distilabil în vid (p. f. 147°/12 mm), se obţine din uretan sodat şi cloroformiat de etil. Prin tratare cu baze se elimină una din grupele carbetoxi, obţinîndu-se esterul dicarboxilic.

Hidrazidele acidului carbonic şi compuşi similari. *Acidul hidrazin-carboxilic*, $H_2N—NH—COOH$, nu este stabil. *Hidrazin-carboxilatul de etil*, $H_2N—NH—COOC_2H_5$, p. t. 45°, se obţine prin reducerea nitrouretanului, $O_2N—NH—COOC_2H_5$.

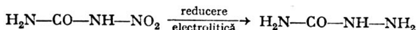
Mult utilizată ca reactiv pentru aldehide şi cetone, cu care se condensează uşor, dînd *semicarbazone* (v. p. 696), este amida acidului hidrazin-carboxilic, numită *semicarbazidă*, $H_2N—NH—CO—NH_2$; p. t. 96°. Semicarbazida se obţine prin metode analoage celor folosite la sinteza derivaţilor ureei, de ex.:



$$HN{=}C{=}O + H_2N—NH_2 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow H_2N—CO—NH—NH_2 \cdot H_2SO_4$$

$$H_2N—CO—NH_2 + H_2N—NH_2 \cdot H_2O \longrightarrow H_2N—CO—NH—NH_2 + NH_3 + H_2O$$

sau din nitrouree:



$$H_2N—CO—NH—NO_2 \xrightarrow[\text{electrolitică}]{\text{reducere}} H_2N—CO—NH—NH_2$$

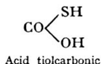
Esterul acidului hidrazin-dicarboxilic, $ROOC—NH—NH—COOR$, de ex. *hidrazin-dicarboxilatul de etil*, p. t. 130°, se obţine din cloroformiatul de etil şi hidrat de hidrazină (Thiele). Prin oxidare cu acid azotic se formează *esterul acidului azodicarboxilic* sau *azodicarboxilatul de etil*, $ROOC—N{=}N—COOR$, un lichid galben, cu p. f. 106°/13 mm. Acest compus dă uşor reacţii de adiţie la dubla legătură, de ex. cu amine, alcooli, tioli şi hidrocarburi aromatice. De asemenea dă o reacţie, după schema dien, cu ciclopentadiena.

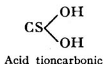
Dihidrazida acidului carbonic, carbohidrazida, $H_2N—NH—CO—NH—NH_2$, se obţine în reacţia dintre carbonatul de etil (p. 848) şi hidratul de hidrazină, la 100°. Formează cristale

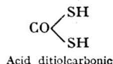
cu p.t. 153°. Spre deosebire de uree este o bază diacidă. Prin acțiunea acidului azotos (p. 837) trece în *diazida acidului carbonic* sau *carbazida*, $CO(N_3)_2$, un compus foarte volatil, exploziv, cu miros pătrunzător, amintind pe al fosgenului, și care este hidrolizat de apă, întocmai ca acest compus, dînd bioxid de carbon și acid azothidric.

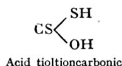
3. ACIZI TIOCARBONICI ȘI DERIVAȚI

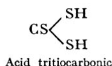
Înlocuind atomii de oxigen cu sulf, în acidul carbonic, rezultă:


Acid tiolcarbonic


Acid tioncarbonic


Acid ditiolcarbonic


Acid tioltioncarbonic


Acid tritiocarbonic

Acești acizi nu există sau nu sînt stabili în stare liberă; se cunosc însă numeroși derivați funcționali ai lor, precum și cele două anhidride.

Oxisulfura de carbon, *sulfura de carbonil,* COS, este un gaz cu p. t. —138° și p. f. —50°. Se obține trecînd oxid de carbon împreună cu vapori de sulf, printr-un tub încălzit la roșu sau prin descompunerea tiocianatului de potasiu sau amoniu, cu acid sulfuric:

$$NH_4SCN + 2H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow COS + 2NH_4HSO_4$$

Se formează și prin descompunerea tiocarbonaților, cum este C_2H_5OCOSK, cu acizi minerali diluați.

Oxisulfura de carbon are un miros neplăcut și este o otravă a sistemului nervos. Se aprinde ușor și explodează în amestec cu aerul. Cu agenți oxidanți tari ($KMnO_4$) trece în CO_2 și H_2SO_4. Reacționează cu compuși organo-magnezieni, la fel ca CO_2, dînd săruri ale tioacizilor.

Sulfura de carbon, CS_2, se obține prin combinarea directă a sulfului cu carbonul, la aproximativ 900° și este un lichid cu p. t. —111,6°; p. f. 46,25° și d^0 1,292. Mirosul sulfurii de carbon purificată, prin distilare peste mercur sau clorură mercurică, nu este prea neplăcut. Vaporii sulfurii de carbon se aprind extrem de ușor, chiar numai prin contact cu obiecte calde; de asemenea sînt toxici.

Sulfura de carbon este insolubilă în apă, se amestecă însă, în orice proporție, cu alcool și eter. Sulfura de carbon este un bun dizolvant pentru grăsimi, fosfor și multe alte substanțe. Se întrebuințează adesea ca dizolvant și în reacția Friedel-Crafts (p. 666). Cantități mari de sulfură de carbon servesc la fabricarea mătăsii artificiale, prin procedeul viscozei. Se mai utilizează apoi la fabricarea tetraclorurii de carbon (p. 434) și ca insecticid, în agricultură.

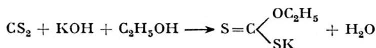
Sulfura de carbon uscată nu reacționează cu halogenii, așa că poate fi utilizată ca dizolvant în reacții de bromurare și clorurare. Cu clor umed se formează $CSCl_2$ și CCl_4, iar în prezență de iod dă *perclor-metilmercaptan*, $Cl_3C—SCl$ (alături de S_2Cl_2), un lichid galben, cu p. f. 147°, ce se poate oxida (cu HNO_3) la *clorură de triclormetilsulfonil*, $Cl_3C—SO_2Cl$, care prin hidroliză trece în *acidul triclormetansulfonic*, $Cl_3C—SO_3H$.

Tiofosgenul, $CSCl_2$, se obține din perclor-metilmercaptan (v. mai sus) prin reducere cu staniu:

$$Cl_3C{-}SCl + Sn \longrightarrow CSCl_2 + SnCl_2$$

Tiofosgenul este un lichid roșu, p. f. 73°, $d = 1{,}51$, insolubil în apă, cu miros puternic sufocant și toxic. Prin conservare se transformă într-un dimer $Cl{-}CS{-}S{-}CCl_3$, cu p. t. 116°, care se retransformă în monomer cînd este încălzit la 180°. Apa hidrolizează tiofosgenul în CO_2, H_2S și HCl.

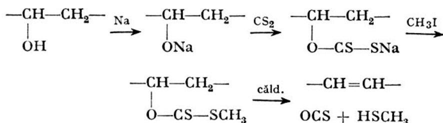
Esteri ai acizilor tiocarbonici. Deosebit de importanți (și de aceea singurii menționați aici) sînt *monoesterii acidului tioltioncarbonic* numiți *acizi xantogenici.* Alchil-xantogenații (sau xantații) metalelor alcaline se obțin din sulfură de carbon, un hidroxid alcalin și un alcool, de ex. etilxantogenatul de potasiu:



$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH \longrightarrow S{=}C\begin{cases} OC_2H_5 \\ SK \end{cases} + H_2O$$

Acești alchil-xantogenați formează cristale *galbene* (de unde și numele), solubile în apă. Ei dau cu sărurile cuprice precipitate galbene de săruri cuproase, alături de disulfura $ROSC{-}S{-}S{-}CSOR$ (dixantogen, $R = C_2H_5$). Prin acidulare, la rece, etilxantogenatul de potasiu dă *acidul etilxantogenic*, $C_2H_5O{-}CS{-}SH$, un ulei dens, insolubil în apă, ce se descompune, pe la 25°, în alcool și CS_2. Alchil-xantogenații de potasiu reacționează cu ioduri de alchil reactive și dau esteri neutri, de ex. din etilxantogenatul de potasiu se obține *etilxantogenatul de etil*, $C_2H_5O{-}CS{-}SC_2H_5$, ulei incolor, cu p. f. 200°.

Descompunerea termică a xantogenaților alcoolilor superiori se utilizează ca *metodă de preparare pentru alchene* (Ciugaev):



$$\underset{\displaystyle OH}{-CH-}CH_2- \xrightarrow{Na} \underset{\displaystyle ONa}{-CH-}CH_2- \xrightarrow{CS_2} \underset{\displaystyle O-CS-SNa}{-CH-}CH_2- \xrightarrow{CH_3I}$$

$$\underset{\displaystyle O-CS-SCH_3}{-CH-}CH_2- \xrightarrow{\text{căld.}} \begin{matrix} -CH{=}CH- \\ OCS + HSCH_3 \end{matrix}$$

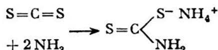
Reacția aceasta are avantajul asupra altor metode de deshidratare ale alcoolilor de a decurge fără izomerizarea alchenei formate (p. 248) (despre mecanismul ei, v. vol. II).

Etilxantogenatul de potasiu și, într-o măsură mai mică, butil- și amil-xantogenații de potasiu servesc la flotarea minereurilor, iar xantogenatul de celuloză-sodiu este un intermediar în fabricarea mătăsii artificiale.

Acidul tiocarbamic, $H_2N{-}COSH$, este cunoscut numai sub forma sării sale de amoniu, care se obține introducînd oxisulfură de carbon într-o soluție alcoolică de amoniac. Se cunosc, de asemenea, esteri ai acestui acid.

Acidul ditiocarbamic, $H_2N{-}CSSH$, poate fi izolat (spre deosebire de acidul carbamic și de acidul tiocarbamic) sub formă de cristale aciculare incolore, prin acidularea sării sale de amoniu, cu acid mineral, la rece. Acidul liber se descompune însă repede în acid tiocianic și hidrogen

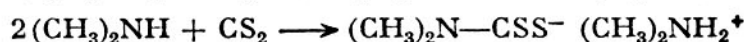
sulfurat. *Ditiocarbamatul de amoniu* se obține picurînd sulfură de carbon într-o soluție alcoolică, rece, de amoniac:



Prin tratarea ditiocarbamatului de amoniu cu halogenuri de alchil se obțin esteri ai acidului ditiocarbamic sau *ditiouretani:*

Acești compuși se pot obține și din tiocianați de alchil și hidrogen sulfurat:

Acizi ditiocarbamici N-alchilați se obțin, sub formă de săruri de amoniu, în reacția dintre aminele primare sau secundare și sulfura de carbon, în soluție apoasă, la rece:

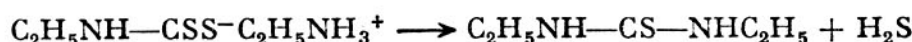


Mai avantajos este să se lucreze în prezența unui echivalent de hidroxid de sodiu, obținîndu-se sarea de sodiu a acidului N-dialchil-ditiocarbamic:

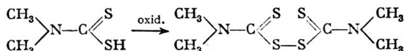
Din aceste săruri se pot obține ușor sărurile altor metale, prin dublă descompunere cu săruri anorganice ale acestor metale. N-Dimetilditiocarbamatul de zinc („Fuklasin“, „Fermate“) se utilizează ca înlocuitor al sulfatului de cupru, pentru combaterea manei la vița-de-vie și pentru fusicladium la pomii fructiferi.

Prin încălzirea cu apă a sărurilor de argint, mercur sau fer, ale ditiocarbamaților N-monoalchilați, se formează izotiocianați de alchil:

Descompunerea termică a sărurilor similare de amine duce la derivați N-alchilați ai tioureei:

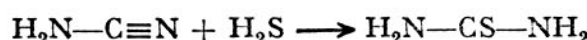


Prin oxidarea cu Cl_2, H_2O_2 sau HNO_2 a soluției acidulate progresiv, a unui ditiocarbamat N-alchilat, se obține o disulfură:

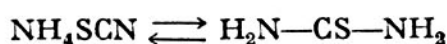


Disulfura de tetrametiltiuram, astfel obținută, formulată mai sus (p. t. 156°) servește ca accelerator pentru vulcanizarea cauciucului („Vulcacit“) și ca fungicid („Pomarsol“, „Thiram“) pentru fusicladium. Compusul analog tetraetilat este un medicament eficace contra alcoolismului („Antabuse“).

Tioureea, *tiocarbamida*, $H_2N-CS-NH_2$, se obține din cianamidă (soluția apoasă rezultată din cianamidă de calciu și H_2SO_4) și hidrogen sulfurat:



sau prin izomerizarea tiocianatului de amoniu, o reacţie asemănătoare sintezei ureei după Wöhler:



$$NH_4SCN \rightleftarrows H_2N—CS—NH_2$$

Sub 100° viteza de reacţie este foarte mică. Pe la 180° se stabileşte repede un echilibru şi masa topită trebuie răcită repede fiindcă, la temperatură joasă, echilibrul se deplasează spre stînga. Separarea tioureei din amestecul de reacţie se efectuează mult mai greu decît în cazul ureei, fiindcă acest amestec conţine, la echilibru, numai cca. 25% tiouree şi solubilitatea tioureei în diferiţi dizolvanţi este practic aceeaşi cu a tiocianatului de amoniu. Separarea reuşeşte însă uşor graţie faptului că tioureea formează, cu tetraclorura de carbon, un aduct insolubil în apă; acesta se descompune apoi prin scurtă încălzire într-un curent de aburi (E. Ciorănescu, A. Bucur şi M. Maxim).

Tioureea formează aducţi cu substanţe cu molecule mici, ramificate sau ciclice, cum sînt neopentanul şi ciclohexanul, spre deosebire de uree, care include în reţeaua ei numai molecule liniare, lungi (v. p. 852).

Tioureea formează cristale prismatice, solubile în apă; soluţia apoasă este neutră şi are gust amar. Tioureea nu are un punct de topire precis, căci la încălzire se izomerizează în tiocianat de amoniu. Încălzită repede prezintă un punct de topire aparent la 180°. Izomerizarea în tiocianat se produce şi la încălzirea soluţiei apoase, la temperatură mai înaltă decît 100°. Tioureea este o bază monoacidă, puţin mai tare decît ureea; formează săruri bine definite, de ex. un clorhidrat şi un nitrat.

Acizii şi bazele hidrolizează tioureea dînd amoniac, hidrogen sulfurat şi bioxid de carbon.

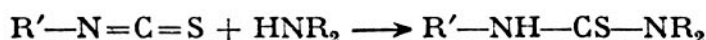
Oxizii de argint, mercur sau plumb, în apă, la temperatura obişnuită, elimină hidrogen sulfurat din tiouree şi dau cianamidă (v. p. 868). De asemenea, tioureea elimină hidrogen sulfurat cînd este încălzită peste 180°, dar cianamida formată astfel se transformă mai departe în guanidină, prin reacţie cu tiocianatul de amoniu (v. p. 871), format din tiouree prin izomerizare.

Tioureea este sensibilă faţă de agenţii oxidanţi tari.

Prin tratarea tioureei cu halogenuri de alchil sau de acil se obţin derivaţi S-alchilaţi (v. mai departe), respectiv S-acilaţi. Încălzirea cu anhidride duce la derivaţi N-acilaţi (tioureide); intermediar se formează probabil derivaţii S-substituiţi, care se transpun.

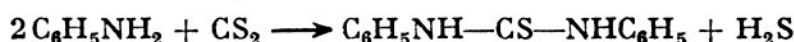
Tioureea serveşte la fabricarea de medicamente (sulfatiazol, tiobarbiturice) şi de mase plastice.

Derivaţi N-*alchilaţi şi* N-*arilaţi ai tioureei.* Metoda generală de preparare constă în încălzirea izotiocianaţilor de alchil sau aril (p. 866) cu amoniac, amine primare sau secundare:



$$R'—N{=}C{=}S + HNR_2 \longrightarrow R'—NH—CS—NR_2$$

Deosebit de uşor se obţin derivaţii N,N′-diarilaţi ai tioureei, prin încălzirea unei amine primare aromatice cu sulfură de carbon. Pornind de la anilină se obţine astfel *difeniltioureea* sau *tiocarbanilida* (cristale, p. t. 151°):



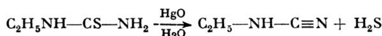
$$2\,C_6H_5NH_2 + CS_2 \longrightarrow C_6H_5NH—CS—NHC_6H_5 + H_2S$$

(După cum s-a arătat mai sus (p. 858), aminele alifatice se comportă diferit, în reacţia cu CS_2, dînd sărurile acidului ditiocarbamic N-alchilat. Acestea trec

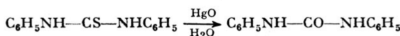
însă în derivați N-alchilați simetrici ai tioureei, la încălzire pînă la descompunere termică.)

Prin încălzire cu acid clorhidric, derivații disubstituiți ai tioureei se rup într-un izotiocianat și amină:

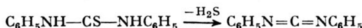
Prin încălzire cu oxid de mercur și apă, monoalchil-tioureele dau alchil-cianamide:



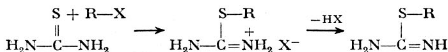
în timp ce dialchil- sau diaril-tioureele dau derivați similari ai ureei:



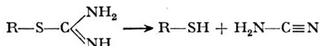
Încălzirea cu oxid de mercur sau cu carbonat de plumb, în soluție benzenică, are drept rezultat eliminarea de hidrogen sulfurat cu formare de *difenilcarbodiimidă* (v. p. 869):



Derivați S-*alchilați ai tioureei.* Prin alchilare cu halogenuri de alchil reactive sau cu sulfați de alchil se obțin, ușor și cu randament bun, *săruri de* S-*alchil-izotiuroniu :*

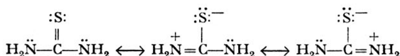


Aceste săruri sînt substanțe bine definite și unele servesc chiar pentru caracterizarea acizilor carboxilici (v. p. 749). Bazele corespunzătoare, deși baze tari, sînt greu de izolat, asemănîndu-se în aceasta cu derivații O-alchilați ai ureei. Puse în libertate din săruri, cu hidroxizi alcalini, bazele de S-alchil-izotiuroniu se descompun termic la o ușoară încălzire și dau *mercaptani* (metodă generală de preparare a mercaptanilor):

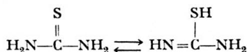


Cianamida, ce se formează simultan, se dimerizează imediat, dînd cian-guanidină (p. 868).

Structura tioureei. Ca și în cazul ureei (p. 851), repartiția electronilor neparticipanți și π, în molecula tioureei, este cel mai bine reprezentată prin structuri limită de felul:



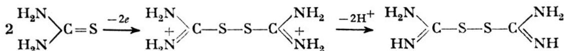
Deși nu s-a putut dovedi, prin nici o metodă fizică, existența unei forme tautomere *izo*, în echilibru cu forma normală, posibilitatea existenței unei asemenea forme nu este exclusă de teorie:



Ipoteza că o asemenea formă *izo* joacă un rol în reacțiile tioureei nu are însă bază experimentală. Dimpotrivă, este probabil că derivații izotioureei se formează direct din tiouree, în modul formulat mai sus pentru derivații S-alchilați.

În cationul sărurilor tioureei cu acizii tari, protonul este probabil fixat la atomul de sulf, la fel ca în sărurile ureei (p. 851).

Prin oxidarea tioureei în soluție neutră (cu permanganat) sau în soluție acidă (cu mulți alți oxidanți), se formează un produs de oxidare tipic, *disulfura de formamidină*:



Tiosemicarbazida, $H_2N-CS-NH-NH_2$, p. t. 181°, se prepară din tiocianat de amoniu și sulfat de hidrazină (în prezența unei cantități de carbonat alcalin suficientă pentru a neutraliza jumătate din sulfatul de hidrazină prezent):

Tiosemicarbazida, întocmai ca și semicarbazida, se condensează ușor cu aldehidele și cetonele, dînd *tiosemicarbazone*, $R_2C=N-NH-CS-NH_2$. Tiosemicarbazona *p*-acetilamino-benzaldehidei este un medicament împotriva tuberculozei („TbI"; G. Domagk, 1946).

4. NITRILI ȘI IMIDE DIN SERIA ACIDULUI CARBONIC

Acidul cianic, acidul tiocianic, cianamida și clorcianul pot fi considerați ca *nitrili* ai acizilor carbonic, tiocarbonic, carbamic și cloroformic:

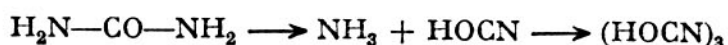
HO—COOH	HS—COOH	H_2N—COOH	Cl—COOH
Acid carbonic	Acid tiocarbonic	Acid carbamic	Acid cloroformic
HO—CN	HS—CN	H_2N—CN	Cl—CN
Acid cianic	Acid tiocianic	Cianamidă	Clorcian

Acidul cianic, acidul tiocianic și cianamida se comportă, în multe din reacțiile lor, ca și cum ar avea formulele unor *imide*, izomere cu formulele de mai sus:

O=C=NH	S=C=NH	HN=C=NH
Acid izocianic	Acid izotiocianic	Carbodiimidă

Se cunosc cîte două serii izomere de derivați alchilați ai fiecăruia dintre acești compuși (tautomerie). Toți compușii din această clasă au o mare tendință spre polimerizare.

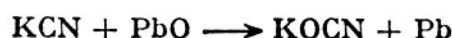
Acidul cianic, HOCN, se obține pornindu-se de la uree. Prin încălzirea acesteia la 180° se formează un trimer al acidului cianic, *acidul cianuric*:



$$H_2N—CO—NH_2 \longrightarrow NH_3 + HOCN \longrightarrow (HOCN)_3$$

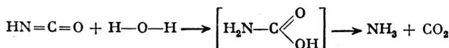
Distilat uscat, într-un curent de gaz inert, acidul cianuric se depolimerizează și se obțin vapori de acid cianic, care se pot condensa prin răcire într-un amestec refrigerent. Acidul cianic, astfel obținut, este un lichid mobil, puternic acid, vezicant, extrem de nestabil. Chiar la 0°, se polimerizează după scurtă vreme dînd un alt polimer, *ciamelida* (p. 869). Punctul de fierbere nu s-a putut măsura.

Sărurile acidului cianic, *cianații*, sînt stabile. Ele se prepară ușor prin oxidarea cianurilor alcaline cu permanganat de potasiu în soluție apoasă, sau cu oxizi metalici, în stare topită, la roșu:



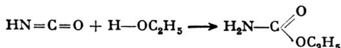
$$KCN + PbO \longrightarrow KOCN + Pb$$

Acidul cianic liber este o substanță foarte reactivă. În soluție apoasă (de ex. într-o soluție acidulată de cianat alcalin), a temperatura camerei, se hidrolizează repede. Intermediar se formează, prin adiție, acidul carbamic nestabil:



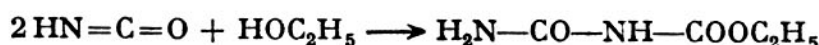
$$HN{=}C{=}O + H—O—H \longrightarrow \left[H_2N—C\begin{matrix}{=}O\\ —OH\end{matrix}\right] \longrightarrow NH_3 + CO_2$$

Cu alcoolii are loc o adiție similară și se obțin esterii acidului carbamic, *uretanii* (p. 849):



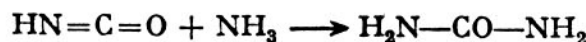
$$HN{=}C{=}O + H—OC_2H_5 \longrightarrow H_2N—C\begin{matrix}{=}O\\ —OC_2H_5\end{matrix}$$

Paralel se produce o reacție între o moleculă de alcool și două molecule de acid cianic (probabil prin stare de tranziție ciclică) ducînd la *esteri ai acidului alofanic* (p. 855):



$$2\,HN{=}C{=}O + HOC_2H_5 \longrightarrow H_2N—CO—NH—COOC_2H_5$$

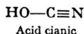
Amoniacul se adiționează după aceeași schemă, formînd ureea (v. sinteza lui Wöhler, p. 850):



$$HN{=}C{=}O + NH_3 \longrightarrow H_2N—CO—NH_2$$

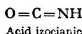
Aminele primare și secundare reacționează în mod similar (v. p. 853).

Structura acidului cianic. Pentru acidul cianic se pot scrie două formule:



$HO—C{\equiv}N$

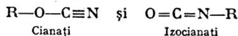
Acid cianic



$O{=}C{=}NH$

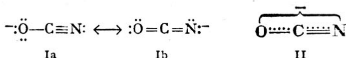
Acid izocianic

Nu se cunoaște decît un singur acid cianic liber. Acesta poate însă forma, în principiu, două serii de derivați covalenți, de ex. de esteri:



$R—O—C{\equiv}N$ (Cianați) și $O{=}C{=}N—R$ (Izocianați)

Cele două forme ale acidului cianic pot fi considerate tautomere (p.488). Substanțele tautomere nu pot forma decît o singură serie de săruri, căci dau naștere la ioni conjugați comuni. Ionul de cianat ar putea avea fie formula Ia, fie Ib. Aceste două formule se deosebesc numai prin poziția unor perechi de electroni. Acești electroni se repartizează uniform în sistemul celor trei atomi, așa că structura reală a ionului este intermediară între structurile limită Ia și Ib (mezomerie), ceea ce se poate reprezenta și prin II:



Ionul unei substanțe tautomere poate reacționa fie după o formulă de tipul Ia, fie de tipul Ib, aceasta depinzînd de modul cum este solicitat de către reactantul respectiv, la una sau cealaltă din marginile sistemului nesaturat. Reacțiile chimice ale ionilor unei substanțe tautomere nu pot servi deci pentru a stabili structura unei astfel de substanțe. (Alte amănunte despre fenomenul tautomeriei se găsesc în vol. II.)

Spectrul Raman al acidului cianic lichid (obținut prin depolimerizarea acidului cianuric, în modul indicat mai sus) este aproape identic cu al izocianaților de alchil, RN=CO. Acidul liber are deci probabil structura acidului izocianic, HN=CO. Un spectru similar are cianatul de mercur, care este, cu mare probabilitate, un compus covalent, $Hg(N{=}CO)_2$. Spectrul Raman al cianaților de metale alcaline este mult deosebit; acest spectru corespunde anionului acidului cianic.

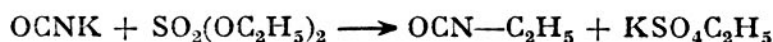
Determinarea structurii cristaline cu raze X arată că ionul de cianat are o structură liniară, în concordanță atît cu formula Ia cît și cu Ib. Distanța CO este mai scurtă decît legătura simplă C—O, iar distanța CN mai lungă decît legătura triplă C≡N, ceea ce confirmă conjugarea în sensul formulei II.

Derivați alchilați ai acidului cianic. *Derivații* O-*alchilați*, *cianații de alchil normali*, se formează cu mare probabilitate din clor- sau bromcian și alcoxizi de sodiu, dar se transformă imediat în produșii lor de polimerizare, *esterii acidului cianuric* (v. p. 870):

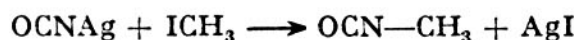
$$R{-}ONa + X{-}CN \longrightarrow R{-}O{-}C{\equiv}N \longrightarrow (ROCN)_3$$

Cianați de aril și chiar unii cianați de alchil au fost izolați abia în timpul din urmă.

Derivații N-*alchilați*, numiți de obicei *esteri ai acidului izocianic* sau *izocianați*, se obțin (în seria alifatică) prin alchilarea cianatului de potasiu cu un sulfat de alchil sau a cianatului de argint cu o halogenură de alchil:



$$OCNK + SO_2(OC_2H_5)_2 \longrightarrow OCN{-}C_2H_5 + KSO_4C_2H_5$$



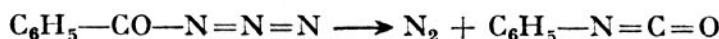
$$OCNAg + ICH_3 \longrightarrow OCN{-}CH_3 + AgI$$

Metoda generală pentru prepararea izocianaților (inclusiv a celor aromatici) constă în reacția dintre fosgen și amine primare. După cum s-a arătat înainte, se formează întîi cloruri de carbamil (p. 847). Acestea pierd acid clorhidric la fierbere în soluție de benzen sau toluen, sau (în cazul izocianaților volatili) la încălzire cu piridină:

$$R{-}NH_2 + COCl_2 \xrightarrow{-HCl} R{-}NH{-}COCl \xrightarrow{-HCl} R{-}N{=}C{=}O$$

Metoda aceasta se aplică și la fabricarea diizocianaților, atît alifatici cît și aromatici, cum sînt cei descriși mai jos.

Izocianații se mai obțin prin descompunerea *azidelor* acizilor, în soluție benzenică, la 60°:



$$C_6H_5—CO—N{=}N{=}N \longrightarrow N_2 + C_6H_5—N{=}C{=}O$$

Reacția aceasta stă, după cum s-a spus (p. 837), la baza degradării Curtius a azidelor. Despre apariția izocianaților, ca produși intermediari, în degradarea Hofmann a amidelor, v. p. 829.

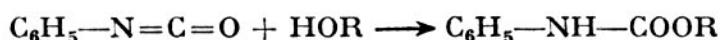
Esterii acidului izocianic sînt lichide incolore, distilabile, cu miros pătrunzător, lacrimogen. Izocianații alifatici se polimerizează spontan, trecînd în *esterii acidului izocianuric*, $(OCNR)_3$. Izocianații aromatici sînt mai stabili și pot fi conservați în vase închise, feriți de umezeala atmosferică. (Izocianatul de fenil, $C_6H_5N{=}C{=}O$, p. f. 166°.)

Esterii acidului izocianic conțin duble legături cumulate. Ei arată o mare reactivitate, asemănîndu-se în multe privințe cu cetenele. Apa, în prezența bazelor, descompune izocianații în amine primare și bioxid de carbon. Intermediar se formează derivați alchilați la azot, ai acidului carbamic:

$$CH_3—N{=}C{=}O + HOH \longrightarrow [CH_3—NH—COOH] \longrightarrow CH_3—NH_2 + CO_2$$

Această reacție se produce și în timpul degradării Hofmann a amidelor.

Cu alcoolii, esterii acidului izocianic formează esterii N-substituiți ai acidului carbamic (uretani substituiți):



$$C_6H_5—N{=}C{=}O + HOR \longrightarrow C_6H_5—NH—COOR$$

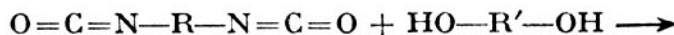
Uretanii de acest fel, obținuți din izocianatul de fenil și alcooli mai înalți sau fenoli, sînt adesea substanțe frumos cristalizate și servesc la caracterizarea alcoolilor și fenolilor (v. p. 849).

Cu amoniac, amine primare și amine secundare, izocianații dau derivați alchilați ai ureei:

$$R—N{=}C{=}O + NH_3 \longrightarrow R—NH—CO—NH_2$$

$$R—N{=}C{=}O + H_2N—R \longrightarrow R—NH—CO—NH—R$$

Diizocianații au dobîndit o mare importanță industrială ca materii prime pentru fabricarea de fibre sintetice, adezivi și elastomeri. Astfel, prin combinarea unui diizocianat cu un glicol se obțin fibre:

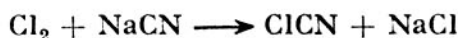


$$O{=}C{=}N—R—N{=}C{=}O + HO—R'—OH \longrightarrow$$

$$\cdots —CO—NH—R—NH—CO—O—R'—O—CO—NH—R—NH—CO—O—R'—O— \cdots$$

Fibra obținută pe calea aceasta din 1,6-hexametilen-diizocianat, $OCN—(CH_2)_6—NCO$ și 1,4 butandiol (p. 287) poartă numele de Perlon U. Elastomeri (Chemigum), cu calitățile cauciucului natural, se obțin pornind de la poliesteri obținuți din acizi dicarboxilici și glicoli (p. 802), care se condensează apoi cu diizocianați. Adezivi, cu proprietăți neobișnuite, se fabrică din diizocianați, prin condensare cu trioli sau polioli. Se poate porni de la diizocianatul obținut din 1,6-diaminohexan (numit Desmodur H) sau cel obținut din 2,4-toluilendiamină (Desmodur T), precum și cel obținut din 1,5-naftalindiamină (Desmodur 15). Aceștia se combină cu trioli (glicerină etc. numiți în industrie Desmofeni) obținîndu-se uretani cu structură tridimensională.

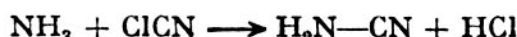
Halogen-cianii, XCN, se obțin prin reacție directă între cianura de sodiu și halogeni (clor, brom sau iod), în soluție apoasă, rece:



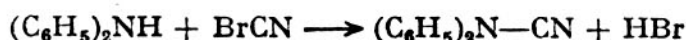
$$Cl_2 + NaCN \longrightarrow ClCN + NaCl$$

Halogen-cianii sînt compuşi foarte volatili, lacrimogeni, la fel de toxici ca acidul cianhidric, dar mai puţin solubili în apă. *Clorcianul*, ClCN, este gazos la temperatura camerei; p. t. —5°; p. f. 15°. *Bromcianul*, BrCN, p. t. 52°, p. f. 61°, formează cristale incolore, ce sublimă foarte uşor. *Iodcianul*, ICN, formează cristale incolore, ce sublimă pe la 45° fără a se topi, iar p. t. este 146° (în tubuşor închis).

Halogen-cianii pot fi consideraţi ca halogenuri ale acidului cianic. Ca şi acest acid se polimerizează uşor. Cu hidroxizi alcalini se hidrolizează dînd cianat şi halogenură alcalină. Cu amoniacul dau naştere cianamidei, iar cu amine primare şi secundare formează cianamide substituite:



$$NH_3 + ClCN \longrightarrow H_2N—CN + HCl$$



$$(C_6H_5)_2NH + BrCN \longrightarrow (C_6H_5)_2N—CN + HBr$$

Reacţia bromcianului cu aminele terţiare este interesantă, fiindcă permite transformarea acestora în amine secundare. Se formează întîi un produs de adiţie, care la încălzire trece într-o dialchil-cianamidă. Prin saponificare se formează amina secundară (J. von Braun):

$$R_3N + BrCN \longrightarrow [R_3N—CN]Br \longrightarrow RBr + R_2N—CN$$

$$R_2N—CN + H_2O \longrightarrow [R_2N—COOH] \longrightarrow R_2NH + CO_2$$

Acidul tiocianic, *acidul sulfocianic, acidul rodanhidric*, HSCN, este, în stare liberă, extrem de nestabil. El se degajă sub formă de gaz, la descompunerea tiocianatului de potasiu, cu acid sulfuric sau mai bine cu bisulfat de potasiu şi poate fi condensat cu aer lichid, formînd cristale albe, cu p. t. —110°. Lichidul, încălzit pînă la —90°, dă un polimer cristalizat. Acesta se descompune ireversibil, la aprox. 0°.

În soluţie apoasă diluată, rece, acidul tiocianic este relativ stabil. Este un acid puternic, comparabil cu acidul clorhidric. Prin încălzirea unei soluţii concentrate de acid tiocianic are loc o descompunere, cu formare de HCN, sulf şi produşi de condensare.

Sărurile acidului tiocianic. Tiocianaţii sau *rodanurile* sînt stabile, frumos cristalizate. *Tiocianaţii de potasiu şi de sodiu* se obţin, sub formă de cristale delicvescente, prin fierberea unei soluţii concentrate de cianură de potasiu cu sulf:

$$KCN + S \longrightarrow KSCN$$

Cantităţi mari de *tiocianat de amoniu* se izolează din masele de purificare ale gazului de cocserie, în care se formează, printr-o reacţie similară cu cea de mai sus, din HCN, NH_3 şi H_2S (polisulfură de amoniu) conţinute în gaz. Tiocianatul de amoniu (p. t. 148°) se obţine uşor încălzind CS_2 cu o soluţie apoasă de NH_3, într-un vas închis:

$$CS_2 + 2NH_3 \longrightarrow NH_2—CSS^- \; NH_4^+ \xrightarrow{+2NH_3} NH_4SCN + (NH_4)_2S$$

Este cunoscută importanţa, în chimia analitică, a coloraţiei intense, roşii, pe care o dau ionii ferici cu ionii de tiocian (rhodon = trandafir). Sarea colorată ce ia naştere conţine ionul $[Fe(SCN)_6]^{3-}$, este solubilă în apă, dar şi în eter, care o extrage din soluţia apoasă.

Tiocianatul de argint, AgSCN, fiind insolubil în acizi diluaţi, serveşte la titrarea argintului cu KSCN, după Volhard. Ca indicator serveşte ionul feric; se formează tiocianat feric colorat, de îndată ce s-a precipitat tot argintul din soluţie.

Reacțiile ionului de tiocianat sînt în multe privințe asemănătoare cu ale ionilor de halogen.

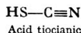
Tiocianul, *tiocianogenul, rodanul,* NCS—SCN, se formează prin electroliza rodanurii de potasiu, în soluție alcoolică răcită, sau prin acțiunea bromului asupra rodanurilor de argint, mercur sau plumb, în suspensie în sulfură de carbon (Söderbäck). După evaporarea dizolvantului, rămîn cristalele incolore ale rodanului, cu p.t. —2°. Rodanul se poate conserva cîtva timp, sub 0°. La temperatură ceva mai înaltă, se polimerizează cu violență. În soluție se produce de asemenea o polimerizare înceată.

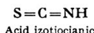
Asemănarea rodanului cu halogenii este uimitoare. În apă se dizolvă ușor, iar soluția se descompune curînd în acid tiocianic, acid cianhidric și acid sulfuric. Ultimele două substanțe provin din descompunerea acidului hiporodanos, HOSCN, nestabil, ce se formează intermediar.

Rodanul dizolvă metalele, chiar aurul, ca halogenii. Cu ferul, de ex., dă rodanura ferică.

Rodanul se adiționează la dubla legătură alifatică, la fel ca halogenii. Cu etena se obține dirodanura de etilenă, NCS—CH_2—CH_2—SCN; cu compuși aromatici, cum este anilina, dă reacții de substituție. Unele dintre aceste reacții au aplicații preparative sau analitice.

Derivați alchilați ai acidului tiocianic. Structura acidului tiocianic este analoagă structurii acidului cianic. Se cunoaște un singur acid tiocianic și o singură serie de tiocianați metalici, dar se cunosc două serii izomere de derivați alchilați, provenind din următoarele forme tautomere:

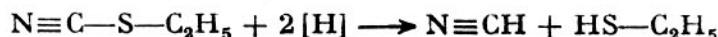




Esterii acidului tiocianic se formează prin reacția dintre rodanura de potasiu și halogeno-alcani:

$$NCSK + IC_2H_5 \longrightarrow N{\equiv}C{-}S{-}C_2H_5 + KI$$

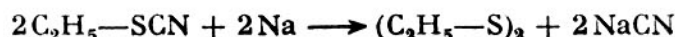
Structura acestor esteri rezultă din reacția de reducere, prin care sînt transformați în acid cianhidric și mercaptani:



$$N{\equiv}C{-}S{-}C_2H_5 + 2[H] \longrightarrow N{\equiv}CH + HS{-}C_2H_5$$

Tiocianații de alchil sînt lichide distilabile. Prin încălzire, unii tiocianați de alchil (metil < *sec*-butil < *terț*-butil; dar nu *n*-butil și aril) se transformă în izotiocianații izomeri. Reacția este catalizată de clorura de zinc. Cel mai ușor se izomerizează tiocianații de alil (în unele cazuri concomitent cu o transpoziție alilică) și de benzil. Cinetica reacției este de ordinul I; mecanismul nu este complet elucidat (Smith și Emerson, 1960).

Tiocianații reacționează cu sodiu metalic dînd disulfură de alchil și cianură de sodiu:



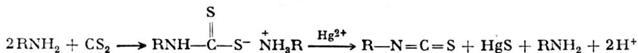
$$2C_2H_5{-}SCN + 2Na \longrightarrow (C_2H_5{-}S)_2 + 2NaCN$$

La hidroliză cu hidroxid de sodiu în soluție alcoolică (sub presiune) se formează, alături de disulfură, cianură de sodiu și cianat de sodiu. (Izotiocianații nu dau cianură în aceste condiții.) Tiocianații de alchil, oxidați cu HNO_3, trec în acizi alchil-sulfonici.

Încălziți în prezență de urme de acizi, tiocianații se polimerizează dînd *esteri ai acidului tiocianuric.*

Esterii acidului izotiocianic, numiți și *senevoli,* se obțin în reacția dintre aminele primare și sulfura de carbon, o reacție generală, caracteristică (de recunoaștere, după A. W. Hofmann) a aminelor primare. Aminele primare

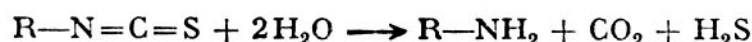
alifatice se comportă diferit de cele aromatice, în această reacţie. Primele dau, cu CS_2 la rece, sarea respectivă a acidului ditiocarbamic (v. p. 858); aceasta se transformă în senevol, prin încălzire cu o sare de mercur, argint sau plumb:



Aminele aromatice (fiind baze prea slabe) nu reacţionează în acest mod, decît în prezenţa unei soluţii de hidroxid alcalin sau de amoniac. În schimb, aminele aromatice, încălzite cu CS_2, dau diaril-tiouree simetrice, care (după cum s-a arătat la p. 860) se descompun la fierbere cu HCl conc. în *aril-senevoli* şi amină primară. Aril-senevolii sînt uşor accesibili pe această cale.

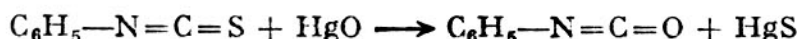
Senevolii sînt lichide distilabile, insolubile în apă, cu miros de muştar, înţepător şi lacrimogen. Pe piele produc vezicaţii. *Metilsenevolul*, CH_3NCS, p. f. 119°; *etilsenevolul*, C_2H_5NCS, p. f. 133°; *fenilsenevolul*, C_6H_5NCS, p. f. 221°; p. t. −21°.

Reactivitatea senevolilor, deşi nu atît de mare ca a izocianaţilor, este totuşi comparabilă cu a acestora. Senevolii se hidrolizează cu apa abia la 200°, iar cu acid clorhidric concentrat la 100°:



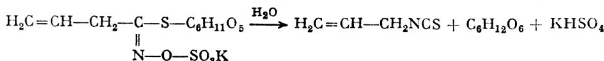
Încălziţi cu anhidride de acizi carboxilici, senevolii dau oxisulfură de carbon şi amina acilată, RNH—COR′.

Prin fierbere în soluţie alcoolică, cu oxid mercuric, senevolii schimbă sulful cu oxigen:



Cu alcoolii, la cald, se formează N-alchil-tioncarbamaţi de alchil, RNH—CS—OR′; cu amoniac sau cu amine se formează derivaţi N-alchilaţi ai tioureei, RHN—CS—NHR′.

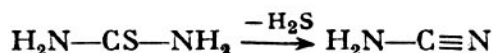
În *natură*, în diferite plante, se găsesc senevoli, atît liberi cît şi combinaţi cu zaharuri şi alte substanţe, sub formă de glicozide. Din aceste glicozide, senevolii sînt puşi în libertate prin hidroliză cu enzime produse de planta însăşi. Ca exemplu menţionăm *sinigrina*, glicozida din sămînţa de muştar negru *(Sinapis nigra L.)*, care dă, sub influenţa unor enzime ce produc transpoziţie Lossen, urmată de hidroliză enzimatică, alilsenevol, glucoză şi bisulfat de potasiu:



Alilsenevol se mai găseşte şi în hrean *(Cochlearia armoracia)*. Butilsenevolul optic activ, $(C_2H_5)(CH_3)CHNCS$, a fost găsit în uleiul de lingurea *(Cochlearia officinalis)* şi crotilsenevolul, $CH_3CH{=}CHCH_2NCS$, în sămînţa de rapiţă. Din glucozida muştarului alb, *sinalbina*, a fost izolat senevolul alcoolului *p*-hidroxibenzilic, $HOC_6H_4CH_2NCS$, iar în năsturel *(Nasturtium officinale)*, în condurul doamnei *(Tropaeolum majus)* şi în sfecla albă a fost identificat feniletilsenevolul, $C_6H_5CH_2CH_2NCS$. Se mai găsesc în natură compuşi care, în afară de grupa senevol, NCS, mai conţin grupa sulfoxidică, SO, sau sulfonică, SO_2.

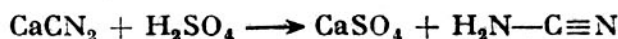
Cianamida, H_2N-CN, poate fi considerată ca nitrilul acidului carbamic.

Cianamida poate fi obţinută din clorcian şi amoniac, din tiouree prin eliminare de hidrogen sulfurat la încălzire cu oxid de mercur sau de plumb:

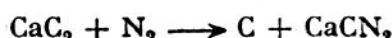


sau din uree, prin deshidratare cu clorură de tionil.

Singurul procedeu de preparare practic constă însă în descompunerea cianamidei de calciu cu acizi ce dau săruri de calciu greu solubile:

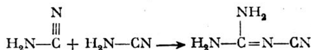


Cianamida de calciu se fabrică industrial prin încălzirea carburii de calciu, cu azot, la 800° (Frank şi Caro, 1898):



Reacţia aceasta este una din puţinele, aplicabile industrial, pentru fixarea azotului atmosferic. Prin hidroliză cu apă rece, cianamida de calciu dă $CaCO_3$ şi NH_3. Cianamida de calciu nemaifiind utilizată ca îngrăşămînt agricol, fabricaţia ei se mărgineşte azi la nevoile industriei chimice (materie primă pentru melamină şi tiouree). Despre cianamida de sodiu, uşor de obţinut, v. pagina 841.

Cianamida formează cristale delicvescente, cu p. t. 43°, uşor solubile în apă, alcool şi eter. La temperatura de topire (şi chiar la temperatura ordinară) se transformă în dimerul ei, *cianguanidina* („diciandiamida"):



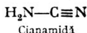
La temperatură mai înaltă se formează trimerul: *melamina* (p. 870).

În soluţie apoasă puternic bazică ($pH > 12$) sau în soluţii puternic acide, cianamida este hidrolizată la uree. În soluţie apoasă, între *pH* 8 şi *pH* 12, cianamida se polimerizează repede la cianguanidină. (Polimerizarea este o reacţie între ionul de cianamidă şi molecule neionizate; în acest interval de *pH* există ambele aceste specii în soluţie.) În soluţie slab acidă, cianamida este mai stabilă.

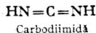
Cianamida adiţionează, la grupa CN, diverşi compuşi cu hidrogen activ. Astfel, cu H_2S se formează tiouree (p. 858); cu alcooli se formează derivaţi O-alchilaţi ai ureei (p. 854); cu amoniac se formează guanidina (p. 871).

Cianamida se comportă ca un acid şi ca o bază monoacidă. Ambii atomi de hidrogen sînt înlocuibili prin metale. Ionii de argint precipită din soluţie apoasă o sare galbenă, Ag_2N-CN, insolubilă în amoniac. Sarea aceasta reacţionează cu halogenuri de alchil, dînd *dialchil-cianamide*, R_2N-CN.

Derivaţi alchilaţi. Cianamida este cunoscută într-o singură formă, la fel şi sărurile ei. Există însă două serii de derivaţi alchilaţi derivînd de la următoarele forme:



Cianamidă



Carbodiimidă

Din faptul că momentul electric al cianamidei ($\mu = 4{,}52$ D) este aproape egal cu al diizopropilcianamidei, $R_2N—CN$ (în care R = izo-C_3H_7) ($\mu = 4{,}76$ D), în timp ce diizopropilcarbodiimida, RN=C=NR, are un moment electric mult mai mic ($\mu = 2{,}08$ D), rezultă că cianamidei libere îi revine formula nesimetrică şi că cele două forme nu sînt în echilibru (W. Schneider).

Derivaţii alchilaţi ai cianamidei, RNH—CN şi $R_2N—CN$, se obţin din amine şi bromcian sau din derivaţi N-substituiţi nesimetrici ai tioureei, prin desulfurare cu oxizi de metale grele. *Difenilcianamida*, $(C_6H_5)_2N—CN$, p.t. 73—74°.

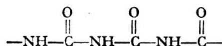
Derivaţii dialchilaţi ai carbodiimidei, RN=C=NR, se obţin din derivaţii corespunzători ai tioureei, prin eliminare de hidrogen sulfurat cu oxid de mercur sau cu carbonat bazic de plumb (v. formularea, p. 860). *Dietilcarbodiimida*, $C_2H_5N{=}C{=}NC_2H_5$, p.f. 24°/11 mm; *difenilcarbodiimida*, p.f. 218°/30 mm (se polimerizează în cursul distilării la presiunea normală).

Derivaţii aceştia adiţionează uşor apă, hidrogen sulfurat, alcooli, amine etc., trecînd în derivaţi de uree, de tiouree, de izouree, de guanidină etc.

Polimerii acidului cianic şi ai derivaţilor săi. După cum s-a arătat mai sus (p. 862), acidul cianic se polimerizează spontan, la temperatură joasă, dînd *ciamelidă*; la temperatură înaltă dă un trimer, *acidul cianuric*.

Ciamelida se mai obţine prin tratarea cianatului de potasiu cu acid oxalic cristalizat (şi puţină apă). Se prezintă ca o pulbere albă amorfă, insolubilă în toţi dizolvanţii, care se transformă prin fierbere îndelungată cu hidroxid de sodiu, parţial în cianurat trisodic, parţial, prin hidroliză, în NH_3 şi CO_2.

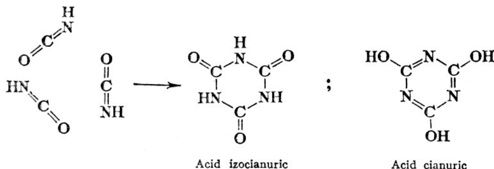
Proprietăţile ciamelidei indică structură macromoleculară:



Acidul cianuric, $(HOCN)_3 \cdot 2H_2O$, se mai obţine dintr-o soluţie de cianat de potasiu prin acidulare, din clorură de cianuril prin hidroliză bazică şi din uree, prin încălzire peste punctul de topire.

Acidul cianuric este greu solubil în apă rece, uşor solubil în apă caldă şi în alcool. Nu se topeşte; la încălzire se depolimerizează, dînd acid cianic (p. 861). Acidul cianuric este un acid tare; dă o sare mono-, una di- şi una trisodică. Prin fierbere cu acizi se hidrolizează la CO_2 şi NH_3. Cu PCl_5 dă clorură de cianuril.

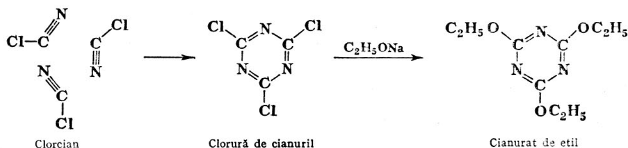
Acidul cianuric ia naştere prin împreunarea a trei molecule de acid cianic:



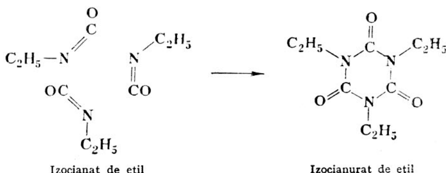
Acid izocianuric Acid cianuric

Sînt posibile două formule tautomere ale acestei substanţe, numite acid cianuric şi acid izocianuric. Prin interpretarea spectrelor în infraroşu şi prin alte metode fizice s-a stabilit că structura izocianurică este cea corectă.

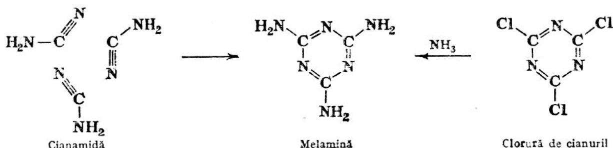
Se cunosc derivați substituiți atît ai formei cianurice cît și ai formei izocianurice. După cum s-a mai spus (p. 863), prin tratarea clorcianului cu alcoxizi de sodiu se obțin esteri ai acidului cianuric (probabil prin polimerizarea esterilor acidului cianic, formați mai întîi). Acești esteri se formează și din clorura de cianuril (rezultată din polimerizarea clorcianului) și alcoxid de sodiu:



Esterii acidului izocianuric iau naștere prin polimerizarea izocianaților de alchil:



Un reprezentant important al acestei serii este *melamina*, trimerul cianamidei, care se fabrică industrial prin polimerizarea acestui compus (intermediar cianguanidina). Melamina se poate obține și din clorură de cianuril și amoniac:

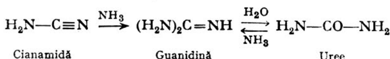


Melamina cristalizează din apă caldă în prisme lucioase, ce se topesc cu descompunere abia pe la 350°. Prin metode fizice s-a stabilit că formula de mai sus și nu formula tautomeră (corespunzînd acidului izocianuric) este cea reală. Melamina este insolubilă în alcool și eter. Prin fierbere cu alcalii se înlocuiesc succesiv una, două sau toate trei grupele NH_2, obținîndu-se *amelina*, *amelida* și, la urmă, acidul cianuric. Melamina formează săruri cris-

talizate, cu un echivalent de acid. Prin condensarea melaminei cu formaldehidă se fabrică *rășini de melamină*, mult apreciate pentru încleierea hîrtiei, tratarea lînii, fabricarea de mase presate neinflamabile etc.

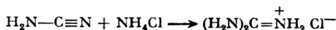
5. GUANIDINA ŞI DERIVAŢI

Guanidina, *amidina acidului carbamic*, este înrudită cu cianamida şi cu ureea, prin următoarele reacţii:



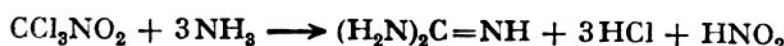
Unii compuşi importanţi conţinînd restul de guanidină, cum sînt următorii derivaţi de amino-acizi, *creatina* şi *arginina*, sînt mult răspîndiţi în natură (v. vol. II). Guanidina a fost obţinută prima oară prin degradarea unui important derivat de purină, *guanina* (vol. II), izolat din guano (A. Strecker, 1861). Antibioticul streptomicina este un derivat al guanidinei.

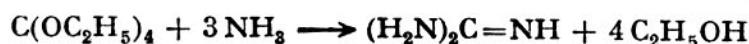
Guanidina se obţine, sub formă de săruri, din cianamidă şi săruri de amoniu:



Se poate obţine tiocianat de guanidină, prin încălzirea tiocianatului de amoniu, la cca. 190°: se formează întîi tiouree prin izomerizare (p. 859); apoi aceasta se transformă în cianamidă, prin pierdere de H_2S (p. 868); în ultimul stadiu cianamida adiţionează ionul de amoniu al tiocianatului (v. mai sus).

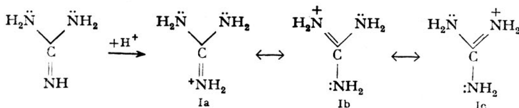
Următoarele sinteze dovedesc structura guanidinei:





Toate aceste metode preparative duc la săruri ale guanidinei. Baza liberă, foarte solubilă în apă, este greu de izolat. Se prezintă sub formă de cristale higroscopice, cu p.t. 50°, care fixează CO_2 din atmosferă. Guanidina este o bază monoacidă foarte tare. Azotatul este greu solubil şi serveşte pentru caracterizarea substanţei.

Tăria bazică excepţională a guanidinei ($K_b = 5{,}1 \cdot 10^{-1}$), aproape comparabilă cu a hidroxizilor alcalini, se datoreşte, la fel ca şi bazicitatea amidinelor (p. 835), faptului că în cationul rezultat prin fixarea unui proton, devine posibilă o conjugare izovalentă. Cationul format (Ia, b, c) are o structură perfect simetrică, cu o repartiţie uniformă a electronilor (deci şi a sarcinii) între cei trei atomi de azot periferici:



Bazicitatea mare a guanidinei este deci o consecință a stabilizării ionului de guanidiniu prin conjugare. Din aceeași cauză, guanidina este o bază monoacidă; legarea unui al doilea proton ar strica simetria și ar tulbura conjugarea cationului. Conform teoriei, N-monoalchil- și N,N'-dialchil-guanidinele trebuie să fie baze mai slabe decît guanidina, căci grupele alchil, respingătoare de electroni, strică simetria moleculei. Dimpotrivă, trialchil-guanidinele, cu grupe alchil identice la fiecare atom de azot, trebuie să fie baze la fel de tari cu guanidina (L. Pauling). Experiența a arătat că dialchil-guanidinele sînt într-adevăr baze mai slabe decît guanidina și decît monoalchil- și trialchil-guanidinele corespunzătoare.

Prin analiza cu raze X a iodurii de guanidiniu cristalizate s-a stabilit că atomul de carbon este situat în același plan, central și simetric față de cei trei atomi de azot. Distanța C—N, de numai 1,18 Å, este mai scurtă chiar decît legătura dublă C=N (1,27 Å), ceea ce confirmă gradul înalt de stabilizare prin conjugare atins de ionul de guanidiniu.

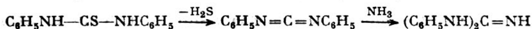
Guanidina este hidrolizată de apă și de baze dînd, între alți produși, uree și amoniac. Reacția aceasta este reversibilă în condiții extreme de presiune și temperatură. În organismul animal au loc ambele aceste reacții (v. vol. II „Arginina").

Monoalchil-guanidine și N,N-*dialchil-guanidine* se obțin ușor prin adiția aminelor primare și secundare, la cianamidă:

$$H_2N—C\equiv N + H_2N—R \longrightarrow H_2N—C(=NH)—NHR$$

De la guanidină derivă unele medicamente, de ex. sulfaguanidina (v. vol. II, „Sulfamide") și 1,10-decilendiguanidina sau sintalina, un medicament folosit în diabet.

Derivați N,N'-*disubstituiți ai guanidinei* se obțin pornind de la derivații corespunzători ai tioureei, prin desulfurare cu săruri de metale grele (oxid sau carbonat de plumb, săruri de zinc etc.) în prezență de amoniac:



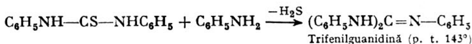
$$C_6H_5NH—CS—NHC_6H_5 \xrightarrow{-H_2S} C_6H_5N=C=NC_6H_5 \xrightarrow{NH_3} (C_6H_5NH)_2C=NH$$

Altă metodă constă în tratarea unei amine primare aromatice cu clorcian:

$$C_6H_5NH_2 + ClCN \xrightarrow{-HCl} C_6H_5NH—CN + C_6H_5NH_2 \longrightarrow (C_6H_5NH)_2C=NH$$

Difenilguanidina și *di-orto-tolilguanidina* sînt acceleratori pentru vulcanizarea cauciucului, utilizați industrial.

Efectuînd desulfurarea tioureei ca mai sus, dar în prezența unei amine primare, se obține o guanidină trisubstituită la azot:

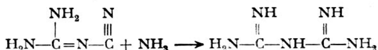


$$C_6H_5NH—CS—NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{-H_2S} (C_6H_5NH)_2C=N—C_6H_5$$

Trifenilguanidină (p. t. 143°)

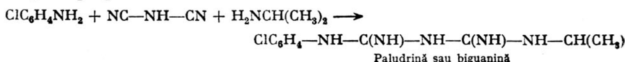
Nitroguanidina, $H_2N—C(NH)NH—NO_2$, se obține introducînd azotat de guanidină în acid sulfuric rece. Prin reducere, nitroguanidina trece în *aminoguanidină*, $H_2N—C(NH)NH—NH_2$, un derivat de hidrazină, capabil să ia parte la numeroase sinteze.

Biguanid sau *diguanid* se obține din cianguanidină (dimerul cianamidei, v. p. 868) și amoniac (cu săruri de Cu drept catalizatori):



$$H_2N—C(NH_2)=N—C\equiv N + NH_3 \longrightarrow H_2N—C(=NH)—NH—C(=NH)—NH_2$$

sau prin încălzirea clorhidratului de guanidină, la 180°. Biguanidul formează cristale aciculare, cu punctul de descompunere la cca. 142°. Un derivat al biguanidului este prețiosul medicament antimalaric, *paludrina* sau *biguanina*. Acesta se poate sintetiza adiționînd succesiv la dicianimidă (p. 855) *p*-cloranilină și izopropilamină:



$$ClC_6H_4NH_2 + NC—NH—CN + H_2NCH(CH_3)_2 \longrightarrow ClC_6H_4—NH—C(NH)—NH—C(NH)—NH—CH(CH_3)$$

Paludrină sau biguanină

DERIVAȚII OXIDULUI DE CARBON

În marea majoritate a combinațiilor sale, atomul de carbon este tetracovalent. Combinațiile carbonului cu orbitali necompletați, și anume cu șapte electroni, radicalii liberi, au un caracter nestabil. Combinațiile cu un atom de carbon legat de doi alți atomi monovalenți și avînd deci șase electroni la atomul de carbon, cum este metilena, $:CH_2$, sînt și ele nestabile, asemănîndu-se în această privință cu radicalii liberi (p. 390). Cu atît mai surprinzător este faptul că oxidul de carbon, CO, este o substanță de o mare stabilitate și de o neașteptată inerție în reacțiile chimice.

Stabilitatea mare a moleculei oxidului de carbon se datorește, după cum se știe, unei orînduiri a electronilor întru totul identică așezării electronilor în molecula de azot, izoelectronică cu ea:

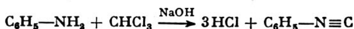
$$:C\equiv O: \qquad :N\equiv N:$$

Structura aceasta cu triplă legătură, bazată pe hibridizarea mecanic-cuantică a orbitalilor celor doi atomi, explică bine și momentul electric excesiv de mic (0,1 D) al oxidului de carbon.

Structura și comportarea oxidului de carbon sînt discutate în tratatele de chimie anorganică. Oxidul de carbon este utilizat, ca materie primă, în numeroase sinteze organice, după cum s-a arătat în capitolele precedente.

În cele ce urmează ne vom limita la două clase de compuși organici, care nu se pot încadra printre compușii descriși pînă acum: *izonitrilii* și *acidul fulminic* și care pot fi considerați ca derivați ai oxidului de carbon.

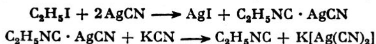
Izonitrilii sau *carbilaminele* se prepară prin tratarea aminelor primare cu cloroform, în prezența hidroxidului de sodiu concentrat (A. W. Hofmann, 1870). Din anilină se obține fenilizonitrilul:



$$C_6H_5—NH_2 + CHCl_3 \xrightarrow{NaOH} 3HCl + C_6H_5—N\equiv C$$

În această reacție apare, ca intermediar, carbena $:CCl_2$ (v. p. 392).

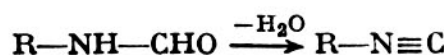
O altă metodă de preparare a izonitrililor este reacția dintre cianura de argint cu derivați halogenați reactivi. Se formează un complex al izonitrilului, cu cianură de argint, care se descompune la încălzire cu cianură de potasiu, degajînd izonitrilul care distilă (A. Gauthier, 1866):



$$C_2H_5I + 2AgCN \longrightarrow AgI + C_2H_5NC \cdot AgCN$$

$$C_2H_5NC \cdot AgCN + KCN \longrightarrow C_2H_5NC + K[Ag(CN)_2]$$

Se obţin uşor izonitrili prin eliminare de apă din formil-derivaţi de amine primare, preferabil alifatice, cu oxiclorură de fosfor şi piridină sau *terţ*-butoxid de potasiu (I. Ugi, 1960):

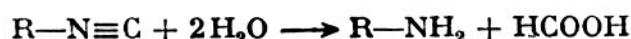


$$R{-}NH{-}CHO \xrightarrow{-H_2O} R{-}N{\equiv}C$$

Proprietăţi. Izonitrilii sînt lichide incolore, distilabile, cu un miros putred, respingător, caracteristic. Pe apariţia acestui miros se bazează o reacţie de recunoaştere a aminelor primare şi a cloroformului (după Hofmann; p. 566). Izonitrilii sînt insolubili în apă, dar solubili în alcool şi eter.

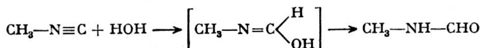
Metilizonitrilul, CH_3NC, p.f. 59°; *etilizonitrilul*, C_2H_5NC, p.f. 78°; *fenilizonitrilul*, C_6H_5NC, lichid nestabil, se colorează repede verde, p.f. 165°, cu polimerizare parţială.

Reacţii. 1. Izonitrilii sînt stabili faţă de hidroxizii alcalini. Cu acizi diluaţi se hidrolizează repede, transformîndu-se în amină primară şi acid formic:



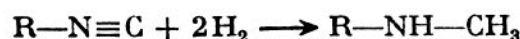
$$R{-}N{\equiv}C + 2H_2O \longrightarrow R{-}NH_2 + HCOOH$$

În această reacţie se formează intermediar derivatul formilat al aminei primare. Acesta se poate izola, dacă se tratează izonitrilul cu acid acetic (care se transformă în anhidridă):



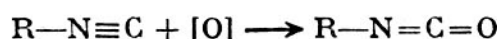
$$CH_3{-}N{\equiv}C + HOH \longrightarrow \left[CH_3{-}N{=}C\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right] \longrightarrow CH_3{-}NH{-}CHO$$

2. Prin hidrogenare cu hidrogen în stare născîndă, sau catalitic, se obţine o amină secundară:



$$R{-}N{\equiv}C + 2H_2 \longrightarrow R{-}NH{-}CH_3$$

3. Oxidarea cu oxid de mercur duce, între altele, la esteri ai acidului izocianic:



$$R{-}N{\equiv}C + [O] \longrightarrow R{-}N{=}C{=}O$$

Cu sulf se obţin, în mod asemănător, senevoli, $R{-}N{=}C{=}S$.

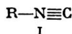
4. Prin încălzire, izonitrilii se izomerizează, trecînd în nitrili:

$$R{-}N{\equiv}C \longrightarrow N{\equiv}C{-}R$$

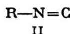
5. Izonitrilii se polimerizează încet, la temperatura camerei, dînd probabil trimeri.

Izonitrilii nu şi-au găsit pînă astăzi utilizări practice.

Structură. Din reacţiile izonitrililor rezultă clar că alchilul este legat de azot. S-au discutat, în perioada clasică a chimiei organice, două formule:



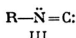
$R{-}N{\equiv}C$ (I)



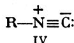
$R{-}N{=}C$ (II)

Formula I, cu carbon tetravalent, nu este posibilă din cauza orientării tetraedrice a valenţelor carbonului. Formula II, cu carbon bivalent (J. U. Nef, 1897), transcrisă în simbolica

teoriei electronice, duce la formula III, cu un orbital neocupat la carbon. Este foarte plauzibil ca electronii neparticipanţi de la atomul de azot să formeze o legătură coordinativă intramoleculară cu carbonul vecin, aşa cum se arată în formula IV.



III

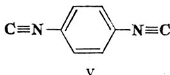


IV

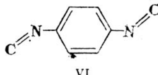
Rezultatele măsurătorilor fizice confirmă această structură din urmă.

Prin metoda spectrelor de microunde s-a găsit, la CH_3—NC, că molecula este liniară; structura III cere o moleculă angulară. Distanţa CH_3—N a fost găsită de (numai) 1,427 Å, iar distanţa N—C de 1,167 Å. Această valoare din urmă indică triplă legătură (de ex. distanţa CN din CH_3CN este 1,157 Å; v. tabela, p. 86). Distanţele C—H, din grupa CH_3, au valoarea normală de 1,094 Å; unghiurile HCH sînt de 109°8′ (A. P. Cox şi colab., 1958). Spectrele Raman ale izonitrililor conţin o frecvenţă la aprox. 2150 cm^{-1}, caracteristică pentru tripla legătură.

Măsurarea momentelor electrice la izonitrili a dus la rezultate concludente. S-a găsit că *p*-fenilendiizonitrilul are momentul electric zero. Compusul acesta are deci formula V, cu grupe NC liniare, căci dacă ar avea structura VI, cu grupe NC angulare, ar trebui să aibă un moment electric diferit de zero (la fel ca hidrochinona, v. p. 111):

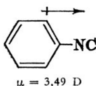


V

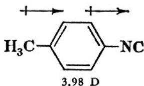


VI

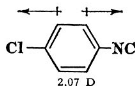
S-a determinat sensul momentului electric al grupei NC, printr-o metodă al cărei principiu a fost expus înainte (p. 111). Comparînd momentul electric al fenilizonitrilului cu momentele unor derivaţi ai săi substituiţi în *para*, cu grupe al căror moment electric este cunoscut, se constată că grupa NC are un moment electric de sens opus cu grupa metil şi de acelaşi sens cu atomul de clor.



μ = 3,49 D

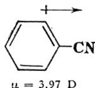


3,98 D

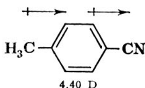


2,07 D

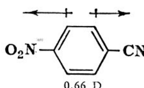
Urmează de aici că polul negativ al grupei NC, din izonitrili, este la carbon, iar polul pozitiv la azot, în concordanţă cu prevederea teoriei electronice (formula IV). Dimpotrivă, la grupa CN din nitrili, azotul este mai negativ decît carbonul:



μ = 3,97 D

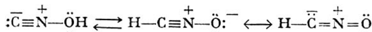


4,40 D

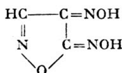


0,66 D

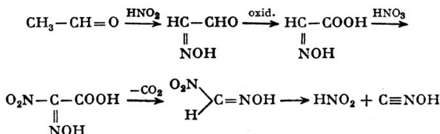
Acidul fulminic, HONC, izomer cu acidul cianic, poate fi considerat ca oxima oxidului de carbon. Prin analogie cu cele spuse mai sus, privitor la structura izonitrililor, se admite pentru acidul fulminic structura:



În stare liberă, acidul fulminic este extrem de nestabil. El nu se poate obține din sărurile sale decît în soluție, la temperatură joasă. Mirosul său se aseamănă cu al acidului cianhidric și este la fel de toxic. După scurtă vreme se polimerizează dînd, alături de alți compuși, *acidul fulminuric*, $(HONC)_3$, cu structura:



Dintre sărurile acidului fulminic, cea mai ușor accesibilă și mai bine studiată este *fulminatul de mercur*, care se prepară prin tratarea unei soluții de mercur, într-un exces de acid azotic, cu alcool etilic. Amestecul se încălzește de la sine, pînă la fierbere, și depune fulminatul de mercur cristalin (Howard, 1799). Mecanismul complicat al acestei reacții este următorul: întîi se oxidează alcoolul, trecînd în acetaldehidă. Acidul azotos din soluție nitrozează, în faza a doua, aldehida (v. p. 712), transformînd-o în izonitrozoacetaldehidă (monoxima glioxalului). Prin oxidare, aceasta trece apoi în oxima acidului glioxilic (OHC—COOH). Faza următoare comportă o nitrare și o decarboxilare, care duc la acidul metannitrolic. Scindarea acestui produs din urmă, în acid azotos și în acid fulminic, respectiv în sarea mercurică a acestuia, termină procesul (H. Wieland):

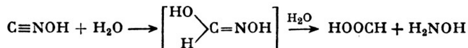


Dacă, în loc să se pornească de la alcool, se tratează, în modul arătat, unul dintre produșii intermediari numiți, de ex. oxima acidului glioxilic sau acidul metannitrolic (care se poate obține din *aci*-nitrometan și acid azotos, p. 544), se ajunge la același rezultat, fulminatul de mercur. Aceasta constituie o dovadă pentru exactitatea mecanismului admis.

O altă metodă de preparare a fulminatului de mercur, interesantă prin simplicitatea ei, constă în tratarea nitrometanului sodat, cu o sare mercurică. Sarea mercurică a nitrometanului, formată intermediar, elimină spontan apă:

Printre reacțiile acidului fulminic, hidroliza cu acizi este importantă pentru stabilirea structurii. Prin tratarea fulminatului de mercur cu acid clorhidric concentrat se obține hidroxilamină și acid formic. Reacția aceasta

confirmă interpretarea structurii acidului fulminic, ca o oximă a oxidului de carbon (v. reacția analoagă a izonitrililor, p. 874):



$$C{\equiv}NOH + H_2O \longrightarrow \left[\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\!\!>C{=}NOH\right] \xrightarrow{H_2O} HOOCH + H_2NOH$$

Hidrogenarea blîndă a acidului fulminic duce la acidul cianhidric:

$$HON{\equiv}C + H_2 \longrightarrow [HON{=}CH_2] \longrightarrow H_2O + NCH$$

Prin adiția acidului azotos se formează acidul metannitrolic, inversîndu-se reacția de formare, descrisă mai sus.

Fulminatul de mercur, $(CNO)_2Hg \cdot 1/2H_2O$, explodează la încălzire și lovire. Se întrebuințează ca exploziv inițial, pentru a provoca explozia altor explozivi mai puțin sensibili la lovire, cum este trotilul, sau pentru aprinderea pulberii.

INDEX ALFABETIC

(Semnul * indică menţionarea unei substanţe într-o tabelă; litera u. = vezi şi paginile următoare. Cifrele tipărite gros indică pagina unde substanţa respectivă este studiată amănunţit. Pentru clasele de compuşi şi reacţiile generale vezi şi cuprinsul.)

Plan ed. 5218. Apărut 1974. Bun de tipar 12 VI 1974, Tiraj 18.680. Coli tipar 60,25

Tiparul executat sub comanda
nr. 1010
Intreprinderea Poligrafică
„13 Decembrie 1918",
Str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
Bucureşti
Republica Socialistă România

ERATĂ

(volumul I)

Pag.:	Rîndul:	În loc de:	Se va citi:
11	în rîndul 2 de formule, prima este notată cu I		
16	jos, ultima formulă	$O{=}S{<}^{O-R}_{O-R}$	$(O{=})_2S{<}^{O-R}_{O-R}$
73	în rîndul 2 de formule	$R{-}C({:}\ddot{O}{:}){=}\overset{+}{N}H_2$ II	$R{-}C({:}\ddot{O}{:}^{-}){=}\overset{+}{N}H_2$ II
184	în rîndul 3 de formule	I	I^-
295	în rîndul 3 de formule	$H_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$	$H_2\overset{+}{C}{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$
320	date noi privind structura troponei, v. vol. II, p. 337		
356	formula de jos, din stînga, este notată cu I		
395	în rîndul 1 de formule	2 HSO	$2\ HSO_4^-$
478	în rîndul 4 de formule	$(C_6H_5)_2C(HCOO){-}CH(C_6H_5)$	$(C_6H_5)_2C(HCOO){-}CH_2(C_6H_5)$
481	în rîndul 1 de formule	$\xrightarrow{-\ +}$	$\xrightarrow{-H^+}$
633	6 de sus	*kalig ost*	*kalignost*
699	în rîndul 3 de formule	$R{-}C{\cdot}{=}$	$R{-}C{\cdot}{=}O$
761	în rîndul 6 de formule	$HO(O{=})C{-}CH_2{-}COO$	$HO(O{=})C{-}CH_2{-}COO^-$
827	în rîndul 2 de formule	$(H_3C)_2\overset{+}{N}{=}C{<}^{CH_3}_{O}$	$(H_3C)_2\overset{+}{N}{=}C{<}^{CH_3}_{O^-}$
873	formula corectă a paludrinei este $ClC_6H_4{-}NH{-}C(NH){-}NH{-}C(NH){-}NH{-}CH(CH_3)_2$		

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ
BUCUREŞTI, 1974